

525452

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 3 月 11 日 (11.03.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/020707 A1(51) 国際特許分類: D01F 6/30,
6/76, D02G 3/48, B60C 9/00, F16G 1/08

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/010873

(22) 国際出願日: 2003 年 8 月 27 日 (27.08.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-252070 2002 年 8 月 29 日 (29.08.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭化成株式会社 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒530-8205 大阪府大阪市北区堂島浜 1 丁目 2 番 6 号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 森田 徹 (MORITA, Toru) [JP/JP]; 〒882-0051 宮崎県延岡市富美山町 3 3 8-8 3 Miyazaki (JP). 山崎 斉 (YAMAZAKI, Hitoshi) [JP/JP]; 〒882-0863 宮崎県延岡市緑ヶ丘 2-4-3-3 0 3 Miyazaki (JP). 加藤 仁一郎 (KATO, Jinichiro) [JP/JP]; 〒882-0036 宮崎県延岡市

桜園町 3 4 番地 東旭アパート Miyazaki (JP). 松尾 輝彦 (MATSUO, Teruhiko) [JP/JP]; 〒882-0865 宮崎県延岡市鶴ヶ丘 1-1 8-5 Miyazaki (JP).

(74) 代理人: 青木 篤, 外 (AOKI, Atsushi et al.); 〒105-8423 東京都港区虎ノ門三丁目 5 番 1 号 虎ノ門 3 7 森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

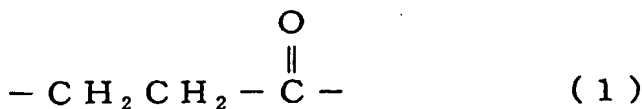
(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: POLYKETONE FIBER AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

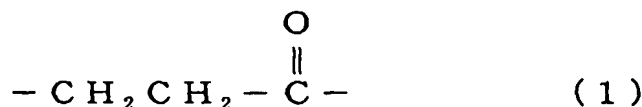
(54) 発明の名称: ポリケトン繊維およびその製造方法



(57) 要約:

(57) Abstract: Polyketone fibers characterized by comprising a polyketone in which 95 mol% or more of the repeating units are represented by the following formula (1), and by having a minimum ultraviolet absorbance in the wavelength region of from 210 to 240 nm, ($A_{\min}(F)$), of 0.5 or lower.

繰り返し単位の 95 モル% 以上が下記式 (1) で示されるポリケトンからなり、210～240 nm 波長に見られる紫外線吸光度の極小値 ($A_{\min}(F)$) が 0.5 以下であることを特徴とするポリケトン繊維。



WO 2004/020707 A1



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

ポリケトン繊維およびその製造方法

技術分野

本発明は、ポリケトン繊維およびその製造方法に関する。

背景技術

一酸化炭素と、エチレン、プロピレンのようなオレフィンとを、触媒としてパラジウムやニッケル等の遷移金属錯体を用いて重合させることにより、一酸化炭素とオレフィンが実質的に完全に交互共重合したポリケトンが得られることが知られている（工業材料：第5ページ、1997年12月号）。

ポリケトン繊維は、高強度、高弾性率であり、高温での寸法安定性、接着性に優れるため、タイヤ、ベルト等の補強用繊維、プラスチックの補強用繊維等、産業資材用の繊維への応用が期待されている。例えば、自動車タイヤの研究が近年盛んに行われ、タイヤの補強材料として、スチールに比較して比重が小さく、かつ高強度、高弾性率を有する有機繊維を用いることが、省エネルギーに効果があると考えられている。

ポリケトン繊維は、高引張強度、高引張弾性率を有する繊維であるとともに、ゴムとの接着性にきわめて優れた有機繊維であり、今後、タイヤコード等のゴム補強用材料として適合性の高い新素材である。

特に、エチレンと一酸化炭素の繰り返し単位からなるポリケトンは、ポリエチレンやポリビニルアルコールと同様に、分子鎖が平面ジグザグのコンフォメーションを取り得る。そのため、延伸により

高度に分子鎖を配向させることができ、スーパー繊維といわれる領域の高引張強度、高引張弾性率を有する繊維が得られる。また、このようにして得られたポリケトン繊維は、高温での引張強度、引張弾性率の保持性や寸法安定性にも優れている。

しかしながら、ポリケトンは、熔融状態でのポリマー変成が激しいために、熔融紡糸が困難である。そのため、ポリケトンの繊維化の方法として、溶剤にポリケトンを溶解して成形を行う乾式紡糸法または湿式紡糸法が検討された。

例えば、特開平 2-112413 号公報には、ヘキサフルオロイソプロパノール、m-クレゾール等の有機溶剤を用いて湿式紡糸を行い、高倍率で熱延伸することにより、引張強度が 13.0 cN/dtex 、引張弾性率が 206 cN/dtex のポリケトン繊維が得られることが開示されている。

また、国際公開 99/18143 号パンフレット、国際公開 00/09611 号パンフレットには、金属塩水溶液を用いてポリケトンを紡糸する方法が開示されている。例えば、塩化亜鉛／塩化ナトリウムの水溶液を溶剤に用いて湿式紡糸を行い、高倍率で熱延伸することにより、引張強度が 11.6 cN/dtex 、引張弾性率が 275 cN/dtex のポリケトン繊維が得られることが開示されている。

溶剤として、金属塩水溶液を用いる方法が、安価で、不燃性、低毒性であり、製造工程の安全性、紡糸安定性、溶剤回収性に優れるという点で好ましいと考えられる。

さらに、ポリケトン繊維の引張強度、引張弾性率を高めるための紡糸方法が検討されている。例えば、有機溶剤を用いた湿式紡糸法として、特表平 4-505344 号公報には、延伸前のポリケトン繊維中に有機溶剤が残留した状態で熱延伸を行うことにより、引張

強度が 12 cN/dtex 以上、かつ引張弾性率が 250 cN/dtex 以上のポリケトン繊維が得られることが開示されている。また、金属塩水溶液を溶剤として用いた湿式紡糸法としては、国際公開 $02/068738$ 号パンフレットにおいて、相分離温度をもつポリケトン溶液を紡糸原液としてゲル紡糸を行い、洗浄および乾燥後に熱延伸することにより、引張強度が 12 cN/dtex 以上、かつ引張弾性率が 250 cN/dtex 以上のポリケトン繊維が得られることが開示されている。

しかしながら、ポリケトンは、高温雰囲気下で、*P a a l - K n o r r* 反応によるフラン環の生成や、アルドール縮合による分子内、分子間架橋の生成等の化学反応によって、ポリマー変性が進行することが判明した。ポリケトン繊維の製造過程でわずかでも発生するポリマー変性物が、熱延伸時の糸切れや毛羽の発生をもたらす原因となり、ポリマー変性が大きい場合には、引張強度および引張弾性率の低下をもたらす場合があった。特に、酸化、酸性、塩基性雰囲気下である場合、例えば、ポリケトンが溶剤と接触している場合等では、比較的低温でもポリケトンが変性しやすいという問題があることが判明した。

有機溶剤を用いた湿式紡糸法においては、ヘキサフルオロイソプロパノールのように比較的低温でポリケトンを溶解することが可能な場合であっても、さらに高引張強度、高引張弾性率のポリケトン繊維を得るためには、延伸前のポリケトン繊維中にヘキサフルオロイソプロパノールが残留した状態で 150°C を超えるような高温下で延伸を行うことが必要であった（特表平 $4-505344$ 号公報）。しかし、このような方法では、ポリケトンの変性が促進されるため、得られる繊維は毛羽や糸切れの発生が多いという問題があった。また、*m*-クレゾール、レゾルシン／水の溶剤を用いる場合に

は、80℃を越える高温で溶解するため、ポリマー変性が生じるという問題があった。

金属塩水溶液を溶剤に用いた湿式紡糸においても、ポリマー変性の問題があり、それを抑制するための検討が行われた。例えば、国際公開00/09611号パンフレットには、金属塩水溶液を溶剤に用いた湿式紡糸法において、延伸前のポリケトン繊維中に含有される、重合触媒残渣であるパラジウム等や溶剤の成分である亜鉛等の量を小さくすることにより、熱延伸時に発生するポリマー変性が低減され、引張強度および引張弾性率の向上や、糸切れの抑制に効果があることが開示されている。パラジウムおよび亜鉛は、ポリケトンの熱による変性を促進する物質であるためと考えられる。また、特開2001-123326号公報には、熱延伸時におけるポリマー変性やポリマーの分子量低下を抑制するために、繊維中に特定の添加剤を含有させることにより、引張強度が向上するという効果が得られることが開示されている。

しかしながら、金属塩水溶液を溶剤とするポリケトン繊維の製造法の場合、ポリケトンが溶剤とともに加熱等によって生じるポリマー変性が特に問題であり、上述のような既存の技術のみでは、引張強度のバラツキが大きくなる場合があり、また、耐熱性が悪くなる場合があった。

さらに、例えば、主要な用途であるタイヤコードとして用いるために、ポリケトン繊維を撚糸する工程においては、繊維に毛羽が多く発生する等、後加工時の安定性が問題となる場合があった。撚糸時に毛羽が発生すると、コード強力の低下や、タイヤ等のゴム製品中で繰り返しの伸縮を受けたときの引張強度低下が大きくなるという問題があった。

また、設備コストを考慮して、より生産性を高めるためには、な

るべく加熱ゾーンの短い延伸装置を用いて高速で延伸すること、すなわち、高ひずみ速度での熱延伸が可能である方が有利である。しかし、従来の製造法では、高引張強度、高引張弾性率の物性が発現する高倍率において、高ひずみ速度で熱延伸した場合には、延伸の際に毛羽が発生したり、低ひずみ速度で同じ倍率の延伸を行ったポリケトン繊維と比較すると、引張強度や引張弾性率が大きく低下したりするという問題があった。

また、溶剤中でのポリマー変性を抑制するためには、ポリケトン溶解する工程ばかりでなく、その溶液を凝固浴へ吐出するまでにポリケトンが溶剤と接触している工程における温度およびその時間を調整することが極めて重要であることが、本発明者らにより見出された。しかし、国際公開 99/18143 号パンフレット、国際公開 00/09611 号パンフレット、国際公開 02/068738 号パンフレット、特開 2001-123326 号公報等、先行文献においては、溶解工程における温度や時間は記載されているが、溶解後の工程である濾過工程や配管中での送液工程等の条件は全く記載されていない。このことは、ポリケトン繊維を工業的に安定に生産するために、溶剤中におけるポリマー変性を抑制することが極めて重要であるとの認識が、従来全く無かったことを示している。

また、溶剤とポリケトンが接触して加熱されることによる微量なポリマー変性の指標として、紫外線吸光度の測定が有効である。しかし、紫外線吸光度により示されるポリマー変性の程度と、ポリケトン繊維の性能との関係について記載されている先行文献は存在しない。

発明の開示

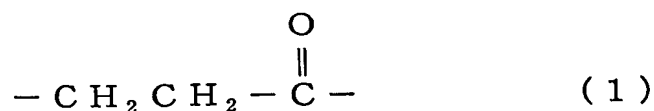
本発明が解決しようとする課題は、1) 引張強度のバラツキが小

さく、耐熱性に優れ、撚糸工程において毛羽の発生が少なく、耐疲労性に優れたポリケトン繊維を提供すること、及び、2) 高倍率の熱延伸を高ひずみ速度で行った場合に、単糸切れによる毛羽が少なく、同倍率の熱延伸を低ひずみ速度で行った場合と比較して、引張強度および引張弾性率の低下が少ないポリケトン繊維の製造方法を提供することである。

本発明者らは、上記課題を解決するため、ポリケトンが溶剤と接触している製造工程、すなわち、ポリケトンの溶解、およびそのポリケトン溶液の濾過、送液、紡糸口金からの吐出における加熱温度や処理時間等の製造条件に対して、熱延伸時の毛羽の発生頻度および引張強度、引張弾性率の変化、および撚糸工程の安定性を詳細に検討した。その結果、ポリケトンに溶剤に溶解して紡糸口金から吐出されるまでのポリケトンの変性を抑制して、ポリケトンの変性を適正な範囲とすることにより優れたポリケトン繊維が得られ、上記の課題が解決されることを見出し、本発明をなすに至った。

すなわち、本発明は下記の通りである。

1. 繰り返し単位の95モル%以上が下記式(1)で示されるポリケトンからなり、210～240nm波長に見られる紫外線吸光度の極小値($A_{min}(F)$)が0.5以下であることを特徴とするポリケトン繊維。



2. 引張強度が10cN/dtex以上、引張弾性率が200cN/dtex以上であることを特徴とする上記1記載のポリケトン繊維。

3. $A_{min}(F)$ が0.3以下であることを特徴とする上記1または2記載のポリケトン繊維。

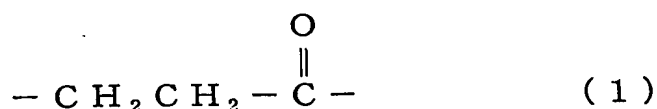
4. 引張強度が 12 cN/dtex 以上、引張弾性率が 250 cN/dtex 以上であることを特徴とする上記 1～3 のいずれかに記載のポリケトン繊維。

5. 引張強度が 15 cN/dtex 以上、かつ引張弾性率が 300 cN/dtex 以上であることを特徴とする上記 1～4 のいずれかに記載のポリケトン繊維。

6. フィラメント数が $100 \sim 5,000$ 本であり、 $10,000 \text{ m}$ 当たりの毛羽数が 10 個以下であることを特徴とする上記 1～5 のいずれかに記載のポリケトン繊維。

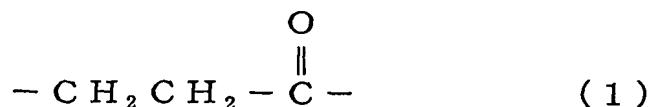
7. 耐熱引張強度保持率が 75% 以上であることを特徴とする上記 1～6 のいずれかに記載のポリケトン繊維。

8. 繰り返し単位の 95 モル%以上が下記式 (1) で示されるポリケトン、亜鉛塩、カルシウム塩、チオシアン酸塩の中から選ばれた少なくとも 1 種の金属塩水溶液に溶解したポリケトン溶液を用い、かつ、紡糸口金から吐出されたポリケトン溶液中のポリケトンの $210 \sim 240 \text{ nm}$ 波長に見られる紫外線吸光度の極小値 ($A_{\text{min}}(S)$) が 0.5 以下であることを特徴とするポリケトン繊維の製造方法。



9. 繰り返し単位の 95 モル%以上が下記式 (1) で示されるポリケトン、亜鉛塩、カルシウム塩、チオシアン酸塩の中から選ばれた少なくとも 1 種の金属塩水溶液に溶解したポリケトン溶液を用い、かつ、ポリケトンが該金属塩水溶液に溶解され紡糸口金から吐出されるまでの時間 (P 分間とする) を 1 分間ごとに区切り、 $t-1$ 分間目の加熱温度と t 分間目の加熱温度の相加平均を T_t (K) としたときに、下記式 (2) を満足することを特徴とするポリケト

ン繊維の製造方法。



$$S = \sum_{t=1}^{t=P} 1.53 \times 10^8 \times \left[\exp\left(\frac{-8547}{T_t}\right) \right] \leq 1.00 \quad (2)$$

但し、式（２）において、 t は 1 ～ P 分間までの自然数であり、ポリケトンが該金属塩水溶液に溶解され紡糸口金から吐出されるまでの時間に 1 分未満の端数がある場合は、その端数は削除して P 分間とする。

１０．下記式（３）を満足することを特徴とする上記 ９ 記載のポリケトン繊維の製造方法。

$$S = \sum_{t=1}^{t=P} 1.53 \times 10^8 \times \left[\exp\left(\frac{-8547}{T_t}\right) \right] \leq 0.60 \quad (3)$$

１１．金属塩水溶液が、亜鉛塩と亜鉛塩以外の金属塩が混合された水溶液であり、ポリケトン溶液を紡糸口金から吐出後、凝固、洗浄、乾燥工程を経て、熱延伸することを特徴とする上記 ９ または １０ 記載のポリケトン繊維の製造方法。

１２．熱延伸の温度が 100 ～ 300℃ で、全熱延伸倍率が 7 倍以上であることを特徴とする上記 １１ 記載のポリケトン繊維の製造方法。

１３．紡糸口金から吐出されるポリケトン溶液の温度が 60 ～ 100℃ であることを特徴とする上記 ９ ～ １２ のいずれかに記載のポリケトン繊維の製造方法。

１４．溶解工程における温度が 10 ～ 60℃ で、溶解時間が 10

時間以内であることを特徴とする上記 9 ～ 13 のいずれかに記載のポリケトン繊維の製造方法。

15. ポリケトン溶液が 0 ～ 250℃ の温度範囲に相分離温度を有することを特徴とする上記 9 ～ 14 のいずれかに記載のポリケトン繊維の製造方法。

16. 相分離温度が 10 ～ 150℃ の温度範囲であることを特徴とする上記 15 記載のポリケトン繊維の製造方法。

17. 溶解されたポリケトン中に、パラジウム元素が、ポリマーの質量に対して 50 ppm 以下含有されていることを特徴とする上記 9 ～ 16 のいずれかに記載のポリケトン繊維の製造方法。

18. 金属塩水溶液中に含まれる亜鉛塩の濃度が 10 ～ 60 wt % であることを特徴とする上記 9 ～ 17 のいずれかに記載のポリケトン繊維の製造方法。

19. 熱延伸前のポリケトン繊維中に残留する溶剤由来の金属元素の総和が、ポリマーの質量に対して 500 ppm 以下であることを特徴とする上記 11 記載のポリケトン繊維の製造方法。

20. 上記 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載のポリケトン繊維からなる撚糸コードであって、下記式で表される撚り係数 K が 1,000 ～ 30,000 の範囲であることを特徴とする撚糸コード。

$$K = Y \times D^{0.5}$$

但し、 Y は撚糸コード 1 m 当たりの撚数 (T/m) であり、 D は撚糸前の糸の総繊度 ($dtex$) である。

21. 引張強度が $5\text{ cN}/dtex$ 以上であることを特徴とする上記 20 記載の撚糸コード。

22. 上記 20 又は 21 記載の撚糸コードに、レゾルシンーホルマリナーラテックス樹脂が付与されてなる処理コード。

23. 上記 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載のポリケトン繊維を含有

する繊維強化複合材料。

24. 繊維強化複合材料が、タイヤまたはベルトである上記23記載の繊維強化複合材料。

以下、本発明につき詳細に説明する。

本発明のポリケトン繊維を構成するポリケトンは、繰返し単位の95モル%以上が上記式(1)で示されるものである。5モル%未満の範囲で上記式(1)以外の繰返し単位、例えば、下記式(4)に示すもの等を含有していても良い。



但し、Rは、エチレン以外の炭素数1～30の有機基であり、例えば、プロピレン、ブチレン、1-フェニルエチレン等である。もちろん、Rは2種以上であってもよく、例えば、プロピレンと1-フェニルエチレンが混在していてもよい。

より高引張強度、高引張弾性率が達成可能で、高温での引張強度、引張弾性率の保持性が優れるという観点から、繰返し単位の98モル%以上が上記式(1)で示されるポリケトンであることが好ましく、さらに好ましくは99.6モル%以上である。

ポリケトン繊維の固有粘度 $[\eta]$ は、特に制限はないが、値が大きいほどポリケトン繊維の引張強度が高く、熱に対する耐性も高い傾向がある。固有粘度 $[\eta]$ は、2 dl/g以上が好ましく、3 dl/g以上がさらに好ましい。

本発明のポリケトン繊維は、210～240 nm波長に見られる紫外線吸光度の極小値(以下、 $A_{\min}(F)$ と記載する)が0.5以下である。なお、 $A_{\min}(F)$ の測定方法は、後記の通りである。また、参考として、実施例において測定した紫外線吸収スペクトルを、図1及び図2に示した。

$A_{in}(F)$ が大きいほど、アルドール縮合等により、ポリケトンが分子間もしくは分子内で化学架橋反応等を起こしたポリマー変性物が多く存在していることを示す。 $A_{in}(F)$ が 0.5 を越えると、ポリケトン繊維の引張強度のバラツキが大きくなり、撚糸工程における毛羽の発生が多くなり、耐疲労性が低下する。これは、ポリマー変性物が存在する部分が、脆く、弱くなっているためと考えられる。さらに一層、引張強度のバラツキを小さくし、撚糸工程での毛羽発生を抑制し、耐疲労性を向上させるためには、 $A_{in}(F)$ は 0.3 以下であることが好ましく、0.2 以下であることがさらに好ましい。

前述したように、タイヤ、ベルト等の産業用資材の軽量化や、荷重が加わったときの寸法変化を小さくするためには、補強用繊維が、より高い引張強度および引張弾性率を有することが好ましい。

本発明のポリケトン繊維は、引張強度が 10 cN/dtex 以上、かつ引張弾性率が 200 cN/dtex 以上であることが好ましい。引張強度としては、より好ましくは 12 cN/dtex 以上、さらに好ましくは 15 cN/dtex 以上、最も好ましくは 17 cN/dtex 以上である。引張弾性率としては、より好ましくは 250 cN/dtex 以上、さらに好ましくは 300 cN/dtex 以上、最も好ましくは 350 cN/dtex 以上である。

引張強度および引張弾性率は、繊維サンプル長を 20 cm 、引張り速度を 20 cm/分 として、20 回測定したときの平均値である。一般に、引張弾性率が高いポリケトン繊維ほど引張強度のバラツキが大きくなりやすいが、本発明のポリケトン繊維は、引張弾性率が高く且つ引張強度のバラツキが小さいという優れた特長を有する。

本発明のポリケトン繊維の単糸繊度は $0.01 \sim 10 \text{ dtex}$ が

好ましく、 $0.5 \sim 3 \text{ d t e x}$ がさらに好ましい。また、ポリケトン繊維の総繊度は $30 \sim 100$ 、 000 d t e x が好ましく、 $100 \sim 5$ 、 000 d t e x がさらに好ましい。単糸繊度、総繊度がこの範囲であれば、安定して紡糸が可能であり、また、高引張強度、高引張弾性率を示すポリケトン繊維が得られる。

本発明のポリケトン繊維は、 10 、 000 m あたりの毛羽数が 10 個以下であることが好ましく、 5 個以下であることがより好ましく、 1 個以下がさらに好ましい。タイヤコード等の産業用資材としてポリケトン繊維を用いる場合、毛羽が多すぎると、撚糸工程等、後加工におけるトラブルが発生し、収率が低下するという問題が起る。

本発明のポリケトン繊維は、耐熱引張強度保持率が 75% 以上であることが好ましく、より好ましくは 80% 以上であり、さらに好ましくは 85% 以上である。タイヤコード等の産業用資材は、 100°C を越える状態で長期間使用される可能性があり、ポリケトン繊維の耐熱引張強度保持率は高いことが好ましい。なお、耐熱引張強度保持率の測定方法は、後記の通りである。

本発明のポリケトン繊維においては、ポリケトンの重合触媒に由来するパラジウムの繊維中に含まれる量が少ない方が、ポリケトン繊維の耐熱性が高くなるという点で好ましい。ポリケトン繊維中に含まれるパラジウム元素量は、繊維の質量に対して 50 p p m 以下であることが好ましく、 30 p p m 以下がより好ましく、 10 p p m 以下がさらに好ましい。

本発明のポリケトン繊維は、最大熱収縮応力が $0.01 \sim 0.7 \text{ c N / d t e x}$ であることが好ましい。最大熱収縮応力が高すぎると、巻き取り時に巻き締まりが起こり、巻き取り機からパッケージを抜き取ることが困難となったり、加工時や使用時に熱を受けた際

に収縮して製品形態に歪みが生じたり、場合によっては変形によって製品性能が著しく低下する問題が起こる。一方、最大熱収縮応力が低すぎると、加工時に熱セットによる形態固定を充分に行うことができず、製品に成形した際に緩みが発生しやすくなる傾向がある。このため、最大熱収縮応力は、好ましくは $0.01 \sim 0.6 \text{ cN/dtex}$ 、より好ましくは $0.02 \sim 0.5 \text{ cN/dtex}$ 、さらに好ましくは $0.03 \sim 0.3 \text{ cN/dtex}$ である。

本発明のポリケトン繊維は、該繊維表面に繊維の質量に対して $0.2 \sim 7 \text{ wt\%}$ の仕上げ剤を付与することが好ましく、より好ましくは $0.5 \sim 3.5 \text{ wt\%}$ 、更に好ましくは $0.7 \sim 1.5 \text{ wt\%}$ である。仕上げ剤の付着量が上記の範囲であると、繊維の耐摩耗性が向上し、また、繊維の走行時の抵抗が適度で、ロール、熱板、ガイド等への仕上げ剤の付着による汚染が少ない。もちろん、仕上げ剤の一部が繊維内部へ浸透していてもよい。

仕上げ剤を付与することによって、繊維－繊維間の動摩擦係数（以下、 μ と略記する）が適切な値となる。 μ は、好ましくは $0.01 \sim 3.0$ 、より好ましくは $0.1 \sim 2.7$ 、更に好ましくは $0.1 \sim 2.5$ である。 μ が小さすぎると、撚り工程で滑りが起こり、十分な撚り数を繊維に付与することができない。また、 μ が大きすぎると、繊維－繊維間の動摩擦が大きすぎて、撚り工程において繊維がダメージを受けやすく、その結果、耐疲労性が低下しやすくなる。

本発明において、仕上げ剤とは、液状又は固体状の物質で、繊維表面及び／又は繊維の表層部に付着して繊維の表面状態を改質する加工剤である。使用する仕上げ剤の種類については、特に制限はないが、下記の化合物（A）～（C）から選ばれた少なくとも1種を必須成分とし、その合計量が仕上げ剤中に $30 \sim 100 \text{ wt\%}$ 含有

されている仕上げ剤が好ましい。

(A) 分子量 300 ～ 2,000 のエステル化合物

(B) 鉱物油

(C) $R^1 - O - (CH_2CH_2O)_n - (CH(CH_3)CH_2O)_m - R^2$

(ここで、 R^1 、 R^2 は、水素原子、炭素数 1 ～ 50 までの有機基から選ばれるものであり、 n 、 m は 1 ～ 500 である。エチレンオキシド単位とプロピレンオキシド単位はブロック共重合であってもランダム共重合であってもよい。)

さらに、制電性を付与するために、公知のリン酸塩、亜リン酸塩、スルホン酸塩、カルボン酸塩を、仕上げ剤中に 0.5 ～ 20 wt % の範囲で混合してもよい。

このような仕上げ剤を付与することにより、ポリケトン繊維の表面に強固な油膜が形成され、この油膜によって繊維表面が適度に滑らかとなるので、撚りを掛けても繊維が短期間に摩耗することがない。

次に、本発明のポリケトン繊維の製造方法について説明する。

本発明のポリケトン繊維の製造に用いるポリケトン（以下、原料ポリケトンと称する場合がある）の化学構造（モノマー組成）は、本発明のポリケトン繊維を構成するポリケトンと同一である。

原料ポリケトンの固有粘度 $[\eta]$ は、値が大きいほどポリケトン繊維の引張強度および引張弾性率が高いものが得られる傾向がある。原料ポリケトンの固有粘度 $[\eta]$ は、好ましくは 1 ～ 20 dl/g、より好ましくは 2 ～ 15 dl/g、さらに好ましくは 4 ～ 10 dl/g である。 $[\eta]$ が上記の範囲であると、溶解性や紡糸性が良好であり、高い引張強度が得られる。

原料ポリケトンの製造方法については、公知の方法をそのまま、

あるいは修正して用いることができる。例えば、一酸化炭素とエチレンを、第 9、10 族遷移金属化合物、下記式 (5) で示されるリン系二座配位子、及び、 pK_a が 4 以下の酸を含む触媒の存在下で重合させて、合成することができる。



(ここで、 R^3 、 R^4 、 R^6 、 R^7 は、それぞれ独立して炭素数 1 ～ 30 の有機基であり、 R^5 は炭素数 2 ～ 5 の有機基である。)

第 9、10 族遷移金属化合物としては、パラジウム、ニッケル等が挙げられるが、重合活性の観点から、パラジウムが特に好ましい。触媒として用いるためには、カルボン酸塩、特に酢酸塩であることが好ましい。

また、リン系 2 座配位子については、上記式 (5) において、 R^3 、 R^4 、 R^6 、 R^7 の少なくとも 1 つが置換フェニル基であり、このフェニル基が、結合しているリン元素に対してオルトの位置にアルコキシ基を 1 つ以上含んでいることが好ましい。具体的には、*o*-メトキシフェニル基、*o*-エトキシフェニル基が好ましい。無置換のフェニル基を用いると、分子量分布が大きくなりすぎる場合がある。

2 つのリン原子を結ぶ R^5 は、トリメチレン基であることが好ましい。

pK_a が 4 以下の酸としては、トリフルオロ酢酸、硫酸、ジフルオロ酢酸、トリクロロ酢酸、*p*-トルエンスルホン酸等が挙げられる。

重合は、メタノール、エタノールのような低級アルコール中に、第 9、10 族遷移金属化合物、リン系二座配位子、及び、 pK_a が 4 以下の酸からなる触媒を添加し、この溶液に一酸化炭素とエチレンを導入させて重合を行う。一酸化炭素とエチレンのモル比は、5

: 1 ~ 1 : 5 が好ましい。

触媒として用いる第 9、10 族遷移金属化合物は、重合に用いるエチレン 1 モル当たり、 10^{-8} ~ 0.1 モル量相当の金属元素量にすることが好ましい。とりわけ、得られるポリケトン総質量に対するパラジウム質量が 50 ppm 以下となるように、第 9、10 族遷移金属化合物の仕込量を設定することが、本発明の目的を達成するためには好ましい。また、重合活性の観点から、リン系二座配位子は、第 9、10 族遷移金属化合物 1 モル当たり 0.1 ~ 20 モルとすることが好ましく、より好ましくは 1 ~ 3 モルである。また、 pK_a が 4 以下の酸は、第 9、10 族遷移金属化合物 1 モル当たり 0.1 ~ 1,000 モルが好ましく、さらに好ましくは 1 ~ 500 モルである。

重合温度は 60 ~ 150 °C が好ましく、圧力は 4 ~ 20 MPa で行うことが好ましい。重合温度が上記の範囲であると、適度に狭い分子量分布が得られる。

重合中の触媒活性を維持するために、1,4-ベンゾキノン、1,4-ナフトキノン等のキノンを経触媒金属元素のモル数に対して、0.1 ~ 500 モルを添加してもよい。

得られたポリケトンは、濾過および洗浄を行い、残存する触媒や存在する微量のオリゴマーを洗浄して除去し、ポリマー中に存在するパラジウム量や分子量分布を好ましい範囲に調整した後、乾燥することが好ましい。このとき、洗浄に用いる洗浄液としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール、ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等のエーテル、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン、ペンタン、ヘキサン等の炭化水素等が挙げられる。洗浄温度は、特に制限されないが、例えば 0 ~ 80 °C が好ましく、また、洗浄時間は、特に制限されないが

、例えば一回当たり10秒～1時間が好ましい。

こうして得られた原料ポリケトンと、亜鉛塩、カルシウム塩、チオシアン酸塩の中から選ばれた少なくとも1種の金属塩水溶液に溶解してポリケトン溶液を得る。具体例を示すと、亜鉛塩としては、塩化亜鉛、臭化亜鉛、ヨウ化亜鉛等があり、カルシウム塩としては、臭化カルシウム、ヨウ化カルシウム、塩化カルシウム等があり、チオシアン酸塩としては、チオシアン酸ナトリウム、チオシアン酸カルシウム、チオシアン酸カリウム、チオシアン酸リチウム等がある。これらの金属塩の内、ポリケトンの溶解性、溶剤のコスト、水溶液の安定性の点で、塩化亜鉛、臭化亜鉛、ヨウ化亜鉛等の亜鉛塩、臭化カルシウムが好ましく、特に好ましくは塩化亜鉛である。

また、金属塩水溶液は、亜鉛塩と亜鉛塩以外の金属塩が少なくとも1種類ずつ混合されていることが好ましい。塩化亜鉛等の亜鉛塩単独でも、臭化カルシウムやチオシアン酸カルシウム等の亜鉛塩以外の金属塩単独でも、ポリケトンとを溶解して紡糸することは可能である。しかし、ポリケトン溶液は曳糸性が低いために、安定した紡糸を高速で長期間行うことが困難である。これに対し、亜鉛塩と亜鉛塩以外の金属塩を混合した場合には、ポリケトン溶液の曳糸性が高まるために、高速で安定した紡糸が可能となるとともに、より高い引張強度および引張弾性率のポリケトン繊維を安定して得ることが可能となる。

亜鉛塩以外の金属塩とは、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属、マグネシウム、カルシウム等のアルカリ土類金属、および鉄、コバルト、ニッケル、銅等の遷移金属からなる塩である。具体的には、塩化リチウム、臭化リチウム、ヨウ化リチウム、チオシアン酸リチウム、塩化ナトリウム、臭化ナトリウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、臭化カルシウム、チオシアン酸カルシ

ウム、塩化鉄、臭化鉄等である。

亜鉛塩と亜鉛塩以外の金属塩の好ましい組み合わせとしては、金属塩の安定性やコスト、得られる繊維の引張強度等の観点から、2成分系では、塩化亜鉛と塩化ナトリウム、塩化亜鉛と塩化カルシウム、塩化亜鉛とチオシアン酸カルシウム、塩化亜鉛と塩化リチウム、塩化亜鉛とチオシアン酸リチウムが好ましい。また、3成分系では、塩化亜鉛と塩化カルシウムと塩化リチウム、塩化亜鉛と塩化カルシウムとチオシアン酸カルシウム、塩化亜鉛と塩化カルシウムとチオシアン酸リチウムが好ましい。

金属塩水溶液の金属塩濃度は、15～80wt%であることが好ましく、より好ましくは30～77wt%であり、さらに好ましくは40～75wt%である。金属塩濃度が低すぎると、紡糸工程において、浴中から引き上げたときの繊維状物が脆く切断しやすくなる傾向がある。また、金属塩濃度が高すぎると、凝固浴中で凝固する速度が遅くなり、紡糸可能な速度が遅くなる傾向がある。なお、ここでいう金属塩水溶液の金属塩濃度は、金属塩水溶液における金属塩と水の総質量に対する金属塩の質量の比率であり、以下の式で定義される値である。

$$\text{金属塩濃度 (wt\%)} = \left[\frac{\text{金属塩の質量}}{\text{金属塩の質量} + \text{水の質量}} \right] \times 100$$

本発明において、ポリケトン溶液中のポリマー濃度は0.1～40wt%であることが好ましい。ポリマー濃度がこの範囲であると、ポリマーが溶剤に溶解し易く、また、紡糸工程において、繊維状に形成することが容易であり、低い製造コストで繊維を製造することができる。溶解性、紡糸のしやすさ、繊維の製造コストの観点から、ポリマー濃度は、より好ましくは1～30wt%、更に好ましくは3～20wt%である。なお、ここでいうポリマー濃度は、以

下の式で定義される値である。

$$\text{ポリマー濃度 (質量\%)} = \left[\frac{\text{ポリマーの質量}}{\text{ポリマーの質量} + \text{溶剤の質量}} \right] \times 100$$

ポリケトンの溶解法は、一般的な方法を採用することができる。例えば、溶解機にポリケトンおよび溶剤を入れ、攪拌することにより均一なポリケトン溶液を得ることが可能である。溶解機としては、1軸又は2軸の攪拌翼を有し、攪拌効率に優れた公知のものが適用できる。1軸攪拌の溶解機としては、スパイラルや二重スパイラル翼を有したものが適している。2軸攪拌のバッチ式溶解機としては、例えば、自転と公転を有するフックを攪拌翼とするプラネタリーミキサー、双腕型ニーダー、バンバリーミキサー等が適用され、連続溶解機としては、例えば、スクリュウ押出機やコニーダーが適用される。

以上の方法で得られたポリケトン溶液は、より高引張強度、高引張弾性率のポリケトン繊維が得られやすいという観点から、相分離温度が0～250℃の温度範囲であることが好ましく、より好ましくは10～150℃、さらに好ましくは10～80℃である。相分離温度が上記の範囲であると、ポリケトン溶液を長期に安定して紡糸口金から吐出することができ、また、凝固速度が早いので、紡糸速度を高めることができる。

相分離温度とは、実質的に均一に溶解したポリケトン溶液を徐々に冷却したとき、溶剤にポリケトンが溶けなくなり溶液が不均一な状態になり始める温度のことである。この不均一な状態は光の透過性で判定することが可能であり、溶液が不均一になると、光の散乱が増加するため白濁し、不透明になる。

本発明においては、実質的に均一に溶解されたポリケトン溶液（このときの溶液における光の透過度を、初期透過度とする）を1時

間に 10℃ のスピードで徐々に冷却したとき（このときの溶液における光の透過度を、透過度とする）に、光の透過度の減少率が 10% となった時の温度を相分離温度と定義する。なお、光の透過度の測定方法は、後記の通りである。また、光の透過度の減少率は、下記の式で定義される値である。

$$\text{光の透過度の減少率 (\%)} = [(\text{初期透過度} - \text{透過度}) / \text{初期透過度}] \times 100$$

また、相分離温度の別の測定方法としては、実質的に均一に溶解されたポリケトン溶液をガラスのセルに入れ、1 時間に 10℃ のスピードで徐々に冷却し、ガラスセルを通して反対側で文字を観察したときに、文字がぼやけ始めたときの温度を相分離温度としてもよく、上述の方法とほぼ同じ結果が得られる。

相分離温度は、溶剤の金属塩組成、ポリマー濃度およびポリマー分子量により異なる。したがって、金属塩の種類、金属塩の組成、金属塩濃度、ポリケトン濃度、ポリケトンの $[\eta]$ を調整することにより、0～250℃ の温度範囲に相分離温度を持つようなポリケトン溶液を得ることが可能である。

好ましいポリケトン溶液の組成としては、例えば、金属塩が塩化カルシウムと塩化亜鉛、その質量比（塩化カルシウム／塩化亜鉛）が 68.0／32.0～61.0／39.0、金属塩の水溶液の塩濃度が 60.0～63.0 wt%、ポリケトンの $[\eta]$ が 5～10 dl/g、ポリマー濃度が 5～10 wt% である。別の例としては、金属塩が塩化亜鉛と塩化カルシウムと塩化リチウムで、塩化カルシウムと塩化リチウムに対する塩化亜鉛質量比（[塩化カルシウム＋塩化リチウム]／塩化亜鉛）が 68.0／32.0～61.0／39.0、塩化カルシウムと塩化リチウムの質量比（塩化カルシウム／塩化リチウム）が 90／10～65／35、金属塩の水溶液の

塩濃度が 59.0 ~ 64.0 wt %、ポリケトン_nの $[\eta]$ が 5 ~ 10 dl / g、ポリマー濃度が 5 ~ 10 wt % である。

以上のようなポリケトン溶液は、溶解機からギアポンプ等により定量的に送液され、配管を通して、必要に応じて濾過工程を経た後、紡糸口金より吐出される。

本発明においては、紡糸口金から吐出されたポリケトン溶液中のポリケトン_nの 210 ~ 240 nm 波長に見られる紫外線吸光度の極小値（以後、 $A_{min}(S)$ とする）が 0.5 以下である。ポリケトン_n溶液の採取は、紡糸口金より吐出された直後の溶液を採取することが、精度を高める点で好ましい。採取したポリケトン_n溶液のポリケトン_nの紫外線スペクトルを測定するためには、ポリケトン_n中に残存する溶剤由来の金属塩の量が少ないことが好ましい。その残存量は、ポリケトン_nに対して 1 wt % 以下が好ましく、0.1 wt % 以下がさらに好ましい。残存量は、高周波プラズマ発光分光分析等の金属分析により測定が可能である。

採取したポリケトン_n溶液から、紫外線スペクトルを測定するためのポリケトン_nを得る方法は、例えば、以下の方法で行うことが好ましい。

紡糸口金より吐出された直後のポリケトン_n溶液を採取し、次に、採取したポリケトン_n溶液を、水、または、塩酸、硫酸、リン酸等を含み pH が 1 ~ 4 の水溶液に入れてポリケトン_nを析出させ、析出したポリケトン_nをさらに水で洗浄する。必要に応じて塩酸、硫酸、リン酸等を含んだ pH が 1 ~ 4 の水溶液を用いて洗浄することができる。次いで、ポリケトン_n中の水分率が 1 wt % 以下となるまで乾燥する。このようにして得られたポリケトン_nを、後記する繊維の $A_{min}(F)$ 測定法と同様の方法で、紫外線吸収スペクトルを測定する。

$A_{min}(S)$ の増加は、ポリケトンが溶剤と接触して溶解されてから紡糸口金から吐出されるまでに、アルドール縮合等による分子間もしくは分子内の架橋反応等のポリマー変性が起こっていることを意味する。 $A_{min}(S)$ が 0.5 よりも大きいと、ポリマーの変性物により、後工程の熱延伸において単糸切れが多くなる問題や、高ひずみ速度で熱延伸した場合に引張強度および引張弾性率の低下が大きくなるという問題が生じる。また、 $A_{min}(S)$ が 0.5 よりも大きくなると、 $A_{min}(F)$ も 0.5 より大きくなることになる。 $A_{min}(F)$ の値をより小さくして、延伸時の単糸切れを抑制し、かつ、高ひずみ速度で延伸した場合に、引張強度および引張弾性率が低下することを抑制して、より高い引張強度および引張弾性率を得るためには、 $A_{min}(S)$ は 0.4 以下が好ましく、0.3 以下がさらに好ましい。

$A_{min}(S)$ は、溶解され紡糸口金から吐出されるまでの温度およびその時間の組み合わせにより変化するため、その温度と時間の組み合わせを変えて $A_{min}(S)$ の測定を繰り返し、適切な温度と時間の組み合わせを決定することにより、 $A_{min}(S)$ を 0.5 以下とすることが可能である。

以下に、本発明の製造方法の好ましい具体例について説明する。

本発明は、ポリケトンを亜鉛塩、カルシウム塩、チオシアン酸塩の中から選ばれた少なくとも 1 種の金属塩水溶液に溶解して得られたポリケトン溶液を、紡糸口金から吐出してポリケトン繊維を製造する方法において、ポリケトンが該金属塩水溶液に溶解され紡糸口金から吐出されるまでの時間（P 分間とする）を 1 分間ごとに区切り、 $(t-1)$ 分間目の加熱温度と t 分間目の加熱温度の相加平均を $T_t(K)$ としたときに、前記式（2）を満足することを特徴とするポリケトン繊維の製造方法である。

ポリケトンが該金属塩水溶液に溶解され紡糸口金から吐出されるまでの時間とは、溶解工程において、ポリケトンが溶剤である該金属塩水溶液に接触したときからであり、溶解、脱泡、濾過および配管中の移動等の工程を経て紡糸口金からポリケトン溶液が吐出されるときまでの時間をいう。本発明者らは、前述の $A_{min}(S)$ の変化と、ポリケトンが該金属塩水溶液と接触し加熱されるときとの温度および時間の関係を詳細に検討した結果、 $A_{min}(S)$ の上昇速度と温度との間には、化学反応に見られるアレニウス型の関係式が成り立つことを見出した。そして、 $A_{min}(S)$ が 0.5 となるときの温度と時間の組み合わせの実験結果から、前記式 (2) を見出した。

ポリケトンが該金属塩水溶液に接触したとき (0 分間) から、溶解され紡糸口金から吐出されるまでの工程に対して、1 分間ごとに時間を区切っていき、1 分間未満の端数を削除したときの紡糸口金から吐出されるまでの時間を P 分間とする。したがって、 t は 1 ~ P の自然数である。そして、 $(t-1)$ 分目と t 分目の間の温度 T_t は、 $(t-1)$ 分後の温度と t 分後の温度の和を 2 で割ったときの値、すなわち相加平均の値とする。

実施例 1 に S の算出方法の具体例を記載した。この S が大きいほど前述の $A_{min}(S)$ が大きくなり、ポリケトン溶液中で、ポリケトンが分子間もしくは分子内で化学架橋反応等を起こすことによって生じたポリケトンの変性物が、より多く発生するようになる。その結果、熱延伸工程において、ポリケトンの変性物の存在が熱延伸を阻害し、延伸後のポリケトン繊維の引張強度、引張弾性率や耐熱性、耐疲労性を悪化させる原因となる。

S が 1.0 より大きい場合、 $A_{min}(S)$ が 0.5 より大きくなり、後述する熱延伸工程において、ポリケトンの変性物の存在が熱

延伸を阻害し、単糸切れの発生やポリケトン繊維の引張強度、引張弾性率や耐熱性、耐疲労性を低下させる原因となる。 $A_{min}(S)$ の値をより小さくし、上述の問題の発生を解決するためには、 S は0.6以下がより好ましく、0.3以下がさらに好ましい。

また、本発明の製造法に使用するポリケトンは、パラジウム元素量がポリマーの質量に対して50ppm以下であることが好ましい。前述したように、原料ポリケトン中に含まれるパラジウム元素量は、ポリケトン溶液においてポリケトンの変性を加速する原因となるため、パラジウム元素の含有量が50ppmより大きい場合、 $A_{min}(S)$ が大きくなりやすく、得られるポリケトン繊維の引張強度、引張弾性率が低くなる傾向が見られる。パラジウム元素の含有量は、30ppm以下がさらに好ましく、10ppm以下が特に好ましい。

本発明において、ポリケトンを溶解するために亜鉛塩の水溶液を用いる場合、亜鉛塩の濃度は60wt%以下であることが好ましく、より好ましくは40wt%以下、さらに好ましくは30wt%以下である。亜鉛塩は、ポリケトン溶液においてポリケトンの変性を加速する要因となるため、亜鉛塩の濃度が60wt%より大きいと、 $A_{min}(S)$ が大きくなりやすく、得られるポリケトン繊維の引張強度、引張弾性率が低くなる傾向が見られる。また、亜鉛塩の濃度が低すぎるとポリマーの溶解に時間がかかるため、亜鉛塩の濃度は10wt%以上が好ましく、15wt%以上がさらに好ましい。なお、ここでいう亜鉛塩の濃度とは、金属塩水溶液における金属塩と水との総質量に対する亜鉛塩の質量の比率であり、以下の式で定義される値である。

亜鉛塩の濃度 (wt%) = $\left[\frac{\text{亜鉛塩の質量}}{\text{金属塩の質量} + \text{水}} \right] \times 100$

ポリケトンの溶解方法は、前述した溶解機にポリケトンおよび溶剤を入れ、攪拌することにより均一なポリケトン溶液を得ることが可能である。溶解温度に制限はなく、溶解温度が高い場合には、ニーダー等、強い剪断力で効率的に攪拌可能な装置を用いて短時間で溶解すれば良い。しかしながら、長期間連続運転を行う場合には、デッドスペースに滞留したポリケトン溶液が、繊維物性のバラツキや糸切れ等のトラブルを起こす場合がある。

したがって、溶解温度は低い方が好ましく、好ましくは 100°C 以下、より好ましくは 80°C 以下、さらに好ましくは 60°C 以下である。溶解温度が -20°C より低いと、冷却コストのアップおよび溶解時間が長くなることによる設備コストアップの問題があるため、 -20°C 以上が好ましく、より好ましくは 0°C 以上、さらに好ましくは 10°C 以上である。また、溶解時間が長いと、より大きな溶解設備が必要となり、精度の高い温度制御が困難になり、設備費や運転コストが高くなる欠点がある。したがって、溶解時間は10時間以内であることが好ましく、より好ましくは8時間以内、さらに好ましくは6時間以内である。

ポリケトン溶液の脱泡は、減圧下または大気圧下で放置すれば可能であるが、ポリケトン溶液の粘度が高い場合には、長時間を要する。その場合は、好ましくは 13.3 kPa 以下、より好ましくは 1.33 kPa 以下、さらに好ましくは 0.133 kPa 以下に減圧した状態で溶解機にポリケトンおよび脱泡した溶剤を注入し、空気の混入を抑制して攪拌することにより、気泡が無く実質的に均一なポリケトン溶液が得られる。この方法を用いると、Sをより小さくすることが可能となる。

次いで、配管を通してギアポンプ等により紡糸口金まで送液する。その間に、必要に応じて、ポリケトン溶液を濾過する濾過や配管

中での加熱温度はなるべく低くすることが、Sを小さくする点で好ましく、溶解温度と同じにすることが設備やエネルギーコストを考慮すると好ましい。この加熱温度は、濾過器や配管中をポリケトン溶液が移動する際の圧力、あるいは、ポリケトン溶液が相分離温度を有する場合は相分離温度を考慮して適宜調整される。また、この工程におけるポリケトン溶液の滞留時間は短い方が好ましく、例えば、加熱温度が10～60℃の場合は、3時間以内が好ましく、より好ましくは2時間以内、さらに好ましくは1時間以内である。

紡糸口金から吐出されるポリケトン溶液の温度は60～100℃であることが好ましく、より好ましくは70～90℃、さらに好ましくは75～80℃である。ポリケトン溶液の温度がこの範囲であると、延伸後、高い引張強度のポリケトン繊維が得られる。

また、ポリケトン溶液を濾過し、配管を通してギアポンプ等により送液する際の温度から、さらに昇温する場合には、昇温時間は短い方が好ましい。例えば、50～60℃から75～80℃に昇温する際には、1時間以内であることが好ましく、さらに好ましくは30分間以内である。

以上のようにして、紡糸口金より吐出されたポリケトン溶液は、従来公知の方法を用いて、凝固浴中で繊維状に固化し、必要に応じて洗浄や乾燥を行い、熱延伸することによりポリケトン繊維が得られる。

凝固浴としては、水や金属塩水溶液等が用いられる。延伸後のポリケトン繊維の引張強度を高めるためには、凝固浴の温度は30℃以下が好ましい。ポリケトン溶液に相分離温度が存在する場合には、凝固浴の温度は相分離温度以下であることが好ましく、相分離温度よりも少なくとも30℃低いことがさらに好ましい。ただし、凝固浴の温度が-50℃よりも低温であると、凝固速度が小さくなり

、紡糸速度を高めることができず、また冷却コストがアップするので、 -50°C 以上が好ましい。

熱延伸前のポリケトン繊維中に残留する溶剤由来の金属塩は、熱延伸の際、障害物となる場合があるため、金属塩の残留量は、金属元素の総和として、ポリマーの質量に対し 500 ppm 以下であることが好ましく、より好ましくは 200 ppm 以下、さらに好ましくは 100 ppm 以下である。繊維中に残留する金属塩が 500 ppm 以下であると、熱延伸時に毛羽の発生が少なく、高い引張強度のポリケトン繊維が得られる。

熱延伸前のポリケトン繊維中に残留する溶剤由来の金属塩を除去するためには、洗浄液で洗浄することが好ましい。洗浄液としては、繊維から金属塩を洗浄して除去可能であれば、特に制限はない。例えば、酸、硫酸、リン酸等を含んだ pH が4以下の水溶液と水の組み合わせで洗浄する方が、水のみを用いて洗浄するよりも、繊維中に残留する金属塩を少なくすることが可能である点で好ましい。洗浄方法としては、洗浄液の入った浴中に糸をくぐらせる方法や、糸の上または／及び下から洗浄液を吹きかける方法等があり、もちろんこれらの方法を組み合わせてもよい。

より高い引張強度、引張弾性率を有するポリケトン繊維が得られやすいという点で、熱延伸の前に乾燥して水分を除去することが好ましい。乾燥するための装置としては、トンネル型乾燥機、ロール加熱機、ネットプロセス型乾燥機等、公知の設備を用いることができる。乾燥温度は、より高い引張強度のポリケトン繊維が得られるという点から、 $150\sim 250^{\circ}\text{C}$ が好ましい。

以上のようにして得られた繊維を熱延伸することにより、引張強度および引張弾性率が高いポリケトン繊維が得られる。

熱延伸は、温度 $100\sim 300^{\circ}\text{C}$ が好ましく、延伸段数は1段で

行っても、延伸温度を徐々に高くして多段で行ってもよいが、全延伸倍率を高くできること、および延伸速度を早くできる点で多段延伸が好ましい。全延伸倍率は、高引張強度、高引張弾性率の繊維を得られやすいという観点から、7倍以上であることが好ましく、12倍以上であることがより好ましく、15倍以上であることがさらに好ましい。

ひずみ速度は、大きいほど、短い加熱長で延伸速度を高めることが可能であり、設備費を小さくできるという点、および生産速度を高めることができるという点で好ましい。ひずみ速度（多段延伸の場合は最小のひずみ速度）は、 0.06 秒^{-1} 以上であることが好ましく、 0.10 秒^{-1} 以上がさらに好ましい。高倍率の延伸ほどひずみ速度を大きくすることが困難であり、ひずみ速度が大きすぎる場合には、得られるポリケトン繊維の引張強度および引張弾性率が低下する傾向があるため、 1.00 秒^{-1} 以下が好ましく、 0.50 秒^{-1} 以下がさらに好ましい。なお、ひずみ速度は下記式で定義される値である。

$$\text{ひずみ速度 (秒}^{-1}\text{)} = (V_2 - V_1) / L$$

式中、 V_1 は延伸のフィード速度（m／秒）、 V_2 は延伸の引取り速度（m／秒）、 L は加熱長（m）である。

熱延伸は、例えば、フィードロールと引取りロールの速度を規制して、このロール間において、繊維を加熱しながら行うことができる。このように速度が規制されたロール間で加熱されている繊維の長さを、加熱長とする。また、このような延伸の組み合わせの数を、熱延伸の段数とする。繊維を加熱する方法としては、ホットロールまたはホットプレート上を走行させる方法、あるいは加熱炉を用いて加熱気体中を走行させる方法、繊維を走行させつつレーザーやマイクロ波または赤外線を照射して加熱する方法等、公知の方法を

そのまま、または改良して採用することができる。

本発明のポリケトン繊維の製造方法においては、ひずみ速度（多段延伸の場合は、最小のひずみ速度）が 0.06 秒^{-1} 以上である場合を「高ひずみ速度の延伸」と定義し、また、 0.06 秒^{-1} 未満である場合を「低ひずみ速度の延伸」と定義する。

以上のようにして得られたポリケトン繊維は、そのまま、あるいは必要に応じて、短繊維化して紡績糸として、撚糸、仮撚り、嵩高加工、捲縮加工、捲回加工等の加工を施した加工糸として、さらには織物や編み物、あるいは不織布に加工した繊維製品として用いることができる。特に、本発明のポリケトン繊維を撚糸した場合、加工時における毛羽の発生が少なく、安定した生産が可能であるという優れた効果を発揮する。撚糸の種類、方法、合撚本数については特に制限はない。

撚り糸の種類としては、例えば、片撚り糸、もろ撚り糸、ピッコもろ撚り糸、強撚糸等が挙げられる。合糸する本数も特に制限はなく、1本撚り、2本撚り、3本撚り、4本撚り、5本撚りのいずれでもよく、6本以上の合撚であってもよい。このとき、ポリケトン繊維以外の繊維、例えば、ナイロン繊維、ポリエステル繊維、アラミド繊維、レーヨン繊維等と合撚してもよい。

撚糸数は、特に制限はなく、単糸繊度や総繊度、あるいは加工条件や用途に応じて適宜選定することができる。例えば、単糸繊度が $0.01 \sim 10 \text{ d t e x}$ 、総繊度が $30 \sim 100,000 \text{ d t e x}$ であるポリケトン繊維からなる撚糸コードの場合には、下記式で表される撚り係数 K の値が $1,000 \sim 30,000$ の範囲で撚糸されたものが、繊維の引張強度および耐疲労性の点から好ましい。

$$K (T / m \cdot d t e x^{0.5}) = Y \times D^{0.5}$$

式中、 Y は撚糸コード 1 m 当たりの撚糸数 (T / m) であり、 D

は撚糸前の糸の総繊度 (d t e x) である。

例えば、1, 660 d t e x のポリケトン繊維を2本撚り合わせた場合、Dは約3, 320 d t e xとなる。複数のポリケトン繊維を撚り合わせ、下撚り、上撚り等の多段の撚りを加えた場合は、最後に加えた撚りの回数をYとしてKを算出する。

このようなポリケトン繊維の撚糸コードを、10～30 w t % のレゾルシンーホルマリンーラテックス（以下、R F Lと略記する）液で処理し、少なくとも100℃の熱をかけて乾燥、熱処理を行い、撚糸コードにR F L樹脂を付着させ、ポリケトン繊維のR F L処理コードを得ることができる。

R F L樹脂の撚糸コードへの付着量は、繊維に対して2～7 w t %が好ましい。R F L液の組成については、特に限定されず、従来公知のものをそのまま、あるいは改良して使用することができる。R F L液の好ましい組成としては、レゾルシン0.1～10 w t %、ホルマリン0.1～10 w t %、ラテックス1～28 w t %であり、より好ましくは、レゾルシン0.5～3 w t %、ホルマリン0.5～3 w t %、ラテックス10～25 w t %である。R F L液で処理した撚糸コードの乾燥温度は、好ましくは120～250℃、より好ましくは130～200℃であり、乾燥時間は、少なくとも10秒、好ましくは20～120秒である。

また、乾燥後のR F L樹脂付着コードは、引き続きコードを定長に維持したまま一定時間熱処理を行うことが望ましい。かかる熱処理の条件としては、処理温度は、好ましくはポリケトン繊維の撚糸コードの最大熱収縮温度±50℃、より好ましくは最大熱収縮温度±10℃、最も好ましくは最大熱収縮温度±5℃であり、処理時間は、好ましくは10～300秒、より好ましくは30～120秒である。また、熱処理時においては、コードを定長に維持することが

好ましく、具体的には、熱処理前後のコードの寸法変化が 3 % 以下であることが好ましく、より好ましくは 1 % 以下、さらに好ましくは 0 % である。

図面の簡単な説明

図 1 は、実施例 1 において、低ひずみ速度で四段延伸したポリケトン繊維の紫外線吸収スペクトルである。

図 2 は、比較例 1 において、低ひずみ速度で四段延伸したポリケトン繊維の紫外線吸収スペクトルである。

図 3 は、耐疲労性評価における試験用ゴムチューブの概略図である。左は断面図、右は側面図である。

図 4 は、耐疲労性評価に用いる試験装置の概略図である。なお、図 4 における符号は下記のものを表す。

1 : 試験用ゴムチューブ、2 : 掴み部、3 : 回転部、4 : 圧縮空気の供給管、5 : 駆動プーリー、6 : 回転計、 θ : 試験用ゴムチューブの曲げ角度。

発明を実施するための最良の形態

以下、実施例を挙げて本発明をさらに説明するが、これらにより本発明は何ら限定されるものではない。

なお、測定方法、評価方法等は次の通りである。

(1) 固有粘度

固有粘度 $[\eta]$ は、次の定義式に基づいて求めた。

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} (T - t) / (t \cdot C)$$

式中、 t および T は、それぞれ、ヘキサフルオロイソプロパノール（セントラル硝子（株）社製）および該ヘキサフルオロイソプロ

パノールに溶解したポリケトン希釈溶液の25℃での粘度管の流過時間である。Cは上記希釈溶液の濃度であり、ヘキサフルオロイソプロパノール100ml中のポリケトンの質量(g)である。

(2) $A_{min}(F)$

ポリケトン繊維100mgを、ヘキサフルオロイソプロパノール(セントラル硝子(株)社製)100g(25℃)に3時間で溶解し、これを石英ガラス製のセル中に入れ、紫外可視分光光度計V-530(日本分光(株)社製)を用いて紫外線吸収スペクトルを測定する。210~240nm波長に見られる紫外線吸光度の極小値を $A_{min}(F)$ とする。

(測定条件)

走査速度: 200nm/分

データ取り込み間隔: 0.5nm

バンド幅: 2.0nm

レスポンス: Quick

測定範囲: 200~600nm

ベースライン: 補正有り

(3) 繊維の引張強度、引張伸度、引張弾性率

JIS-L-1013に準じて測定する。

サンプル長: 20cm、引張り速度: 20cm/分で測定し、20回測定したときの平均値を求める。

(4) $A_{min}(S)$

紡糸口金より吐出された直後のポリケトン溶液を10g採取し、これを30℃、0.1wt%の塩酸500mL中に入れ、長さが5mm以下となるように細かく粉砕しながら凝固させ、流水で10時間洗浄した後、105℃で5時間乾燥して水分を除去する。このようにして得られたポリケトン粉末を用い、上記(2)と同様の方法

で紫外線スペクトルを測定し、210～240 nm波長に見られる紫外線吸光度の極小値を A_{\min} (S) とする。

(5) パラジウム、亜鉛、カルシウム、リチウムの元素量
高周波プラズマ発光分光分析により測定する。

(6) 相分離温度

溶解されたポリケトン溶液（このときの溶液における光の透過度を、初期透過度とする）を、10℃/hrで徐々に冷却したとき（このときの溶液における光の透過度を、透過度とする）、光の透過度の減少率が10%となった時の温度を相分離温度とする。

なお、測定温度範囲は0℃～溶解温度であり、0℃未満である場合は、相分離温度無しとする。また、光の透過度の減少率は下記の式で定義される値である。

光の透過度の減少率 (%) = $\{ (\text{初期透過度} - \text{透過度}) / \text{初期透過度} \} \times 100$

光の透過度の測定は、加温および冷却の制御が可能なサンプルセルユニットが付属したレーザー式光散乱光度計LSD-101（日本科学エンジニアリング（株）社製）を用いて測定した。光源は、波長が632.8 nmのHe-Neレーザーであり、出力は15 mW、ビーム径は1.50 mm（1/e²にて）である。

(7) 引張強度のバラツキ

上記(3)で得られた引張強度の平均値、最大値および最小値から、以下の式を用いて計算された値を引張強度のバラツキとする。

引張強度のバラツキ = $(\text{引張強度の最大値} - \text{引張強度の最小値}) / (\text{引張強度の平均値})$

(8) 耐熱性

長さ50 cmの金属製の枠にポリケトン繊維を巻き、電気乾燥機（ファインオープン DH62：ヤマト科学株式会社製）の中に入れ

、空気雰囲気下、150℃で3日間の条件で熱処理する。この繊維の引張強度を測定し、熱処理前の引張強度に対する保持率(%)で耐熱性を評価する。

(9) 毛羽の測定

巻き取ったポリケトン繊維を、糸速50m/分で引き出しながら、10,000m当たりの単糸切れによる毛羽の個数を目視で測定する。

(10) 撚糸評価

得られたポリケトン繊維を5本合糸し、撚糸機(カジ鉄工(株)社製)を用いて、下撚り(Z方向)および上撚り(S方向)の撚糸を行い、その撚糸後のコード100m当たりの毛羽数を目視で数える。なお、糸の送り速度は12m/分、撚り数は、下撚り上撚り共に390回/mで行う。

(11) 耐疲労性

ポリケトン繊維を上述の方法で撚糸した後、レゾルシンーホルマリンーラテックス液(レゾルシン22wt部、30wt%ホルマリン水溶液30wt部、10wt%濃度の水酸化ナトリウム水溶液14wt部、水570wt部、ビニルピリジンラテックス41wt部)で処理し、RFL処理コードとする。

得られたRFL処理コードと、天然ゴム70wt%、SBR15wt%、カーボンブラック15wt%配合の未加硫ゴムを用いて、図3に示すようなゴムチューブ(外径25mmφ、内径13mmφ、長さ230.5mm)を作製する。ゴムチューブの径20mmの位置に、70本のRFL処理コードが埋め込まれている。このゴムチューブを加硫して(加硫条件:140℃、60kg/cm²、40分)、試験用ゴムチューブとする。

この試験用ゴムチューブを、図4に示した試験装置にセットし、

J I S - L 1 0 1 7 - 2 . 2 . 1 (グットイヤ法) に従い、伸張－圧縮疲労試験を行う。なお、試験条件は、チューブ内圧 3.3 kg/cm^2 、角度 (図 4 における θ) 130° 、回転数 850 回 (30 分ごとに回転方向を変える)、処理時間 24 時間で行う。試験終了後、チューブからコードを取り出し、疲労試験前のコードに対する引張強度保持率 (%) を求め、耐疲労性を評価する。

〔参考例 1〕 (ポリケトンの合成)

酢酸パラジウム 1.8 ミリモル、1,3-ビス (ジ (2-メトキシフェニル) ホスフィノ) プロパン 2.2 ミリモル、トリフルオロ酢酸 36 ミリモルを、予め、アセトン 1 リットル中で攪拌して調整したものを、触媒液とした。

55 リットルのオートクレーブにメタノール 27 リットルを加え、更に、上記の触媒液を加えた。次いで、モル比 1 : 1 の一酸化炭素およびエチレンを含む混合ガスを充填し、5 MPa の圧力を維持するように、この混合ガスを連続的に追加しながら、 79°C で 6 時間反応を行った。

反応後、圧力を解放し、得られた白色ポリマーを、加熱したメタノール、1,3-ペンタジオンで繰り返し洗浄後、単離した。収量は 5.9 kg であった。

得られたポリケトンは、核磁気共鳴スペクトル、赤外吸収スペクトル等の分析により、実質的に繰り返し単位の 100 モル% が前記式 (1) で示されるポリケトンであることがわかった。また、このポリケトンの固有粘度は 5.5 dl/g 、パラジウム元素量は 25 ppm であった。

〔参考例 2〕 (ポリケトンの合成)

酢酸パラジウム 2.0 ミリモル、1,3-ビス (ジ (2-メトキシフェニル) ホスフィノ) プロパン 2.4 ミリモル、トリフルオロ

酢酸 40 ミリモルを、予めアセトン 1 リットル中で攪拌して調整したものを、触媒液とした。

55 リットルのオートクレーブにメタノール 27 リットルを加え、更に、上記の触媒液を加えた。次いで、モル比 1 : 1 の一酸化炭素およびエチレンを含む混合ガスを充填し、5 MPa の圧力を維持するように、この混合ガスを連続的に追加しながら、55 °C で 15 時間反応を行った。

反応後、圧力を解放し、得られた白色ポリマーを、冷メタノールで繰り返し洗浄後、単離した。収量は 3.9 kg であった。

得られたポリケトンには、核磁気共鳴スペクトル、赤外吸収スペクトル等の分析により、実質的に繰り返し単位の 100 モル% が前記式 (1) で示されるポリケトンであることがわかった。また、このポリマーの固有粘度は 5.0 dl / g、パラジウム元素量は 52 ppm であった。

〔実施例 1〕

塩化亜鉛／塩化リチウム／塩化カルシウム／水の質量比が 22 / 10 / 30 / 38 である水溶液を、溶解機中で 50 °C に加温し、参考例 1 で得たポリケトンとを、ポリマー濃度が 7.5 wt % となるように混合し、6.7 kPa まで減圧脱泡しながら 6 時間攪拌することにより均一で透明なポリケトン溶液を得た（溶解工程）。

このポリケトン溶液の一部をサンプルセルに移し、溶液の温度を 1 時間に 10 °C の速度で 85 °C から冷却しながら、光の透過度を測定した。このポリケトン溶液の相分離温度は 42 °C であった。

得られたポリケトン溶液を、溶解機中で 50 °C に保持したまま、溶解機からギアポンプを用いて定量的に次工程にフィードし、50 °C で 20 μm のフィルターで濾過した（濾過工程）。この間の滞留時間は 30 分間であった。

次いで、配管中で 50°C から 80°C に比例的に昇温し（昇温工程）、直径 0.18 mm の孔が 250 個ある紡糸口金から 80°C 、 $13.9\text{ m}/\text{分}$ で吐出した（吐出工程）。なお、 50°C から 80°C への昇温は 30 分間であり、 80°C に昇温後、紡糸口金から吐出されるまでの時間は 15 分間であった。

次いで、長さ 10 mm のエアギャップを通過させ、続いて、温度 2°C の水からなる凝固浴中を通過させた後、 $20\text{ m}/\text{分}$ の速度でネルソンロールを用いて引き上げ、ネルソンロール上で $0.5\text{ wt}\%$ の塩酸を吹きかけ、次に水を吹きかけて洗浄し、 $20\text{ m}/\text{分}$ の速度で、 220°C のロール乾燥機を通して乾燥した。

次いで、高ひずみ速度の延伸を以下のようにして行った。

乾燥後の糸を、一旦巻き取ることなく、 4 段で全延伸倍率が 16.4 倍の熱延伸を行った。

1 段目の延伸条件は、 240°C で 5 m の加熱炉を通して、 $20\text{ m}/\text{分}$ のロールと $140\text{ m}/\text{分}$ のロール間で延伸した（ 7.0 倍）。このときのひずみ速度は 0.40 秒^{-1} であった。

2 段目の延伸条件は、 255°C で 5 m の加熱炉を通して、 $140\text{ m}/\text{分}$ のロールと $210\text{ m}/\text{分}$ のロール間で延伸した（ 1.5 倍）。ひずみ速度は 0.23 秒^{-1} であった。

3 段目の延伸条件は、 265°C で 10 m の加熱炉を通して、 $210\text{ m}/\text{分}$ のロールと $273\text{ m}/\text{分}$ のロール間で延伸した（ 1.3 倍）。ひずみ速度は 0.11 秒^{-1} であった。

4 段目の延伸条件は、 270°C で 10 m の加熱炉を通して、 $273\text{ m}/\text{分}$ のロールと $328\text{ m}/\text{分}$ のロール間で延伸した（ 1.2 倍）。ひずみ速度は 0.09 秒^{-1} であった。

この紡糸を 1 時間行ったが、糸切れのトラブルはみられず、単糸切れによる毛羽数は 2 個/ $10,000\text{ m}$ で少なく、良好であった

。得られた繊維の紫外線吸収スペクトルを測定した結果、 A_{in} (F) は 0.24 であった。また、この繊維は、305 dtex / 250 f であり、引張強度は 18.2 cN / dtex、引張伸度は 5.2 %、引張弾性率は 433 cN / dtex、引張強度のバラツキは 0.20 であった。また、耐熱性評価における引張強度保持率は 83 % であり、高いものであった。

以上の紡糸評価は、溶解後 1 時間から 2 時間の間で行ったため、このときの S は 0.35 ~ 0.38 となる。紡糸評価が終了した後（溶解から 2 時間後）、紡糸口金から吐出されたポリケトン溶液を採取し、ポリケトンの紫外線吸収スペクトルを測定した結果、 A_{in} (S) は 0.20 であった。

他方、低ひずみ速度の延伸を以下のようにして行った。

乾燥までは上記と同じ条件で行い、乾燥後の糸を一旦巻き取り、次いで、1 段および 2 段の延伸を行った後に一旦巻き取り、さらに、3 段および 4 段の延伸を低ひずみ速度で行った。全延伸倍率は 16.4 で、高ひずみ速度の延伸倍率と同じとした。

1 段目の延伸条件は、240 °C で 5 m の加熱炉を通して、10 m / 分のロールと 70 m / 分のロール間で延伸した (7.0 倍)。ひずみ速度は 0.20 秒⁻¹ であった。

2 段目の延伸条件は、255 °C で 5 m の加熱炉を通して、70 m / 分のロールと 105 m / 分のロール間で延伸した (1.5 倍)。ひずみ速度は 0.12 秒⁻¹ であった。

3 段目の延伸条件は、265 °C で 10 m の加熱炉を通して、40 m / 分のロールと 52 m / 分のロール間で延伸した (1.3 倍)。ひずみ速度は 0.02 秒⁻¹ であった。

4 段目の延伸条件は、270 °C で 10 m の加熱炉を通して、52 m / 分のロールと 62.4 m / 分のロール間で延伸した (1.2 倍)

）。ひずみ速度は 0.02 秒^{-1} であった。

得られた繊維の紫外線吸収スペクトルを測定した結果、 A_{min} (F) は 0.27 であった。図 1 に、この繊維の紫外線吸収スペクトルを示した。

また、この繊維は、 $299 \text{ dtex} / 250 \text{ f}$ であり、引張強度は $18.9 \text{ cN} / \text{dtex}$ 、引張伸度は 4.9% 、引張弾性率は $471 \text{ cN} / \text{dtex}$ 、引張強度のバラツキは 0.12 であり、毛羽は観察されなかった。また、耐熱性評価における引張強度保持率は 81% であった。

低ひずみ速度で延伸した場合と比較して、高ひずみ速度で延伸を行った場合でも引張強度及び引張弾性率の低下が少なく、高い引張強度及び引張弾性率を有するポリケトン繊維が得られた。

高ひずみ速度の延伸で得られたポリケトン繊維の撚糸を、3 時間行ったところ、毛羽の発生は $0 \text{ 個} / 100 \text{ m}$ であった。また、撚糸後の糸を耐疲労性の評価に用いたところ、引張強度保持率は 60% であり、高い耐疲労性が得られた。

なお、S の計算は、具体的には以下のように行った。

50°C 、6 時間 (360 分) で溶解を行っているため、 $T_1 \sim T_{360}$ はすべて 323 K であり、 T_1 の S は $(1.53 \times 108 \times \exp(-8547/323)) = 0.000493$ であり、これが 360 個あることになるので、この工程での S は 0.1775 である。さらに、 50°C のままで溶解機からギアポンプを用いて定量的にフィードし、フィルターで濾過するまでの時間が 30 分間であるため、 $T_{361} \sim T_{390}$ はすべて 323 K であり、 T_1 と同じ S が 30 個あるためこの工程での S は 0.0148 である。

その後、配管中において 30 分間で 50°C から 80°C に比例的に昇温した。この工程での 1 分後の温度は 51°C であるため、 T_{391}

= 3 2 3 . 5 Kであり、Sは0 . 0 0 0 5 1 3となる。同様に T_{39_2} から T_{420} までをそれぞれ計算し、この工程でのSは0 . 0 5 7 4である。

8 0 °Cに昇温後、紡口口金から吐出されるまでの時間は1 5 分間であったため、 $T_{421} \sim T_{435}$ はすべて3 5 3 Kであり、 T_{421} のSは0 . 0 0 4 6 7であり、これが1 5 個あることになるので、この工程でのSは0 . 0 7 0 0 5である。

以上の全行程におけるSの合計は0 . 3 2であり、計算結果を表1にまとめて示す。

紡糸評価は、溶解後1時間から2時間の間で行ったため、溶解機中の5 0 °Cでの保温時間1 ~ 2時間が加算される (T_1 のSが6 0 ~ 1 2 0 個あることになり、そのときのSは0 . 0 2 9 5 8 ~ 0 . 0 5 9 1 6) ため、合計のSは0 . 3 5 ~ 0 . 3 8となる。

[実施例 2]

塩化亜鉛／塩化リチウム／塩化カルシウム／水の質量比が2 2 / 1 0 / 3 0 / 3 8である水溶液を、溶解機中で実施例1より1 0 °C高い温度の6 0 °Cに加温し、この水溶液に、参考例1で得たポリケトンポリマー濃度が7 . 5 w t %となるように混合し、6 . 7 k P aまで減圧脱泡しながら6時間攪拌することにより、均一で透明なポリケトン溶液を得た（溶解工程）。

このポリケトン溶液の一部をサンプルセルに移し、溶液の温度を1時間に1 0 °Cの速度で8 5 °Cから冷却しながら、光の透過度を測定した。このポリケトン溶液の相分離温度は4 2 °Cであった。

得られたポリケトン溶液を、溶解機中で6 0 °Cに保持したまま、溶解機からギアポンプを用いて定量的に次工程にフィードし、6 0 °Cで2 0 μ mのフィルターで濾過した（濾過工程）。この間の滞留時間は3 0 分間であった。

次いで、配管中で60℃から80℃に比例的に昇温し（昇温工程）、直径0.18mmの孔が250個ある紡糸口金から80℃、13.9m/分で吐出した（吐出工程）。なお、60℃から80℃への昇温過程は20分間であり、80℃に昇温後、紡糸口金から吐出されるまでの時間は15分間であった。

以降の工程は、実施例1と同様に行った。

高ひずみ速度の延伸では、糸切れのトラブルは見られなかったが、単糸切れによる毛羽数は7個/10,000mであり、実施例1と比較してやや多かったが、良好であった。得られた繊維の紫外線吸収スペクトルを測定した結果、 $A_{\text{min}}(F)$ は0.37であった。また、この繊維は、310 dtex/250 fであり、引張強度は17.3 cN/dtex、引張伸度は5.4%、引張弾性率は420 cN/dtex、引張強度のバラツキは0.29であった。また、耐熱性評価における引張強度保持率は79%であり、実施例1と比較してやや低いが、良好であった。繊維中に残留する亜鉛、カルシウム、リチウムの金属元素量を測定したところ、合計で60 ppmであった。

以上の紡糸評価は、溶解後1時間から2時間の間で行ったため、このときのSは0.61～0.68となる。紡糸評価が終了した後（溶解から2時間後）、紡糸口金から吐出されたポリケトン溶液を採取し、ポリケトンの紫外線吸収スペクトルを測定した結果、 $A_{\text{min}}(S)$ は0.36であった。

低ひずみ速度の延伸では、得られた繊維の紫外線吸収スペクトルを測定した結果、 $A_{\text{min}}(F)$ は0.37であった。また、この繊維は、307 dtex/250 fであり、引張強度は18.8 cN/dtex、引張伸度は4.7%、引張弾性率は468 cN/dtex、引張強度のバラツキは0.22であり、毛羽は観察されなか

った。また、耐熱性評価における引張強度保持率は78%であった。

低ひずみ速度で延伸した場合と比較して、高ひずみ速度で延伸を行った場合でも引張強度及び引張弾性率の低下が少なく、高い引張強度及び引張弾性率を有するポリケトン繊維が得られた。しかし、実施例1と比較すると、引張強度及び引張弾性率がやや低めであった。

高ひずみ速度の延伸で得られたポリケトン繊維の撚糸を、3時間行ったところ、毛羽の発生は0個/100mであった。また、撚糸後の糸を耐疲労性の評価に用いたところ、引張強度保持率は55%であり、高い耐疲労性が得られたが、実施例1より低い値であった。

〔実施例3〕

50℃に加温され脱泡した塩化亜鉛/塩化リチウム/塩化カルシウム/水の質量比が22/10/30/38である水溶液と、参考例1で得たポリケトンを、ポリマー濃度が7.5wt%となるように、2軸のニーダー溶解機に、6.7kPaまで減圧した状態で連続的に定量供給し溶解した。ニーダー中の滞留時間は30分間であったが、均一で透明なポリケトン溶液が得られた（溶解工程）。

このポリケトン溶液の一部をサンプルセルに移し、溶液の温度を1時間に10℃の速度で85℃から冷却しながら、光の透過度を測定した。このポリケトン溶液の相分離温度は42℃であった。

得られたポリケトン溶液を50℃で保持したまま、ニーダー溶解機からギアポンプを用いて定量的に次工程にフィードし、50℃で20μmのフィルターで濾過した（濾過工程）。この間の滞留時間は30分間であった。

次いで、配管中で50℃から80℃に昇温し（昇温工程）、直径

0.18mmの孔が250個ある紡糸口金から80℃、13.9m/分の速度で吐出した（吐出工程）。なお、50℃から80℃への昇温過程は30分間であり、80℃に昇温後、紡糸口金から吐出されるまでの時間は15分間であった。したがって、Sは0.16であった。

紡糸口金から吐出されたポリケトン溶液を採取し、ポリケトンの紫外線吸収スペクトルを測定した結果、 $A_{min}(S)$ は0.15であった。

高ひずみ速度の延伸は、実施例1と同様に行った。糸切れのトラブルはみられず、単糸切れによる毛羽数は0個/10,000mであり、実施例1よりさらに少なかった。得られた繊維の紫外線吸収スペクトルを測定した結果、 $A_{min}(F)$ は0.17であった。また、この繊維は、309dtex/250fであり、引張強度は18.9cN/dtex、引張伸度は5.6%、引張弾性率は466cN/dtex、引張強度のバラツキは0.15であった。また、耐熱性評価における引張強度保持率は90%であり、実施例1より高い値となった。

低ひずみ速度の延伸については、上記の高ひずみ速度の延伸のサンプリングに続けて行った以外は、実施例1と同様に行った。得られた繊維の紫外線吸収スペクトルを測定した結果、 $A_{min}(F)$ は0.19であった。また、この繊維は、303dtex/250fであり、引張強度は19.3cN/dtex、引張伸度は4.8%、引張弾性率は477cN/dtex、引張強度のバラツキは0.08であり、毛羽は観察されなかった。また、耐熱性評価における引張強度保持率は87%であった。

低ひずみ速度で延伸した場合と比較して、高ひずみ速度で延伸を行った場合でも引張強度及び引張弾性率の低下が少なく、高い引張

強度及び引張弾性率を有するポリケトン繊維が得られた。

高ひずみ速度の延伸で得られたポリケトン繊維の撚糸を、3時間行ったところ、毛羽の発生は0個/100mであった。また、撚糸後の糸を耐疲労性の評価に用いたところ、引張強度保持率は65%であり、高い耐疲労性が得られ、実施例1よりも高い値であった。

〔実施例4〕

固有粘度が8.6dl/g、パラジウム元素量が18ppmのポリマーを用い、ポリマー濃度を6.5wt%とした以外は、実施例1と同様の条件で行った。

このポリケトン溶液の相分離温度は37℃であり、 A_{min} (S) は0.19であった。

高ひずみ速度の延伸では、糸切れのトラブルは見られず、単糸切れによる毛羽数は2個/10,000mであり、良好であった。得られた繊維の紫外線吸収スペクトルを測定した結果、 A_{min} (F) は0.22であった。また、この繊維は、267dtex/250fであり、引張強度は20.8cN/dtex、引張伸度は5.2%、引張弾性率は518cN/dtex、引張強度のバラツキは0.22であった。また、耐熱性評価における引張強度保持率は83%であり、良好であった。

低ひずみ速度の延伸では、得られた繊維の紫外線吸収スペクトルを測定した結果、 A_{min} (F) は0.25であった。また、この繊維は、263dtex/250fであり、引張強度は22.4cN/dtex、引張伸度は4.8%、引張弾性率は532cN/dtex、引張強度のバラツキは0.18であり、毛羽は観察されなかった。また、耐熱性評価における引張強度保持率は82%であり、良好であった。

低ひずみ速度で延伸した場合と比較して、高ひずみ速度で延伸を

行った場合でも引張強度及び引張弾性率の低下が少なく、高い引張強度及び引張弾性率を有するポリケトン繊維が得られた。

高ひずみ速度の延伸で得られたポリケトン繊維の撚糸を、3時間行ったところ、毛羽の発生は0個/100mであった。また、撚糸後の糸を耐疲労性の評価に用いたところ、引張強度保持率は58%であり、高い耐疲労性が得られた。

〔実施例5〕

ポリケトン溶液を、配管中での昇温を行わずに、紡糸口金から50℃で押し出した以外は、実施例1と同様にして行った。溶解工程が50℃、6時間であり、溶解機からギアポンプを用いて定量的にフィードし、50℃で20 μ mのフィルターで濾過する濾過工程が50℃、30分間、濾過後、紡糸口金から吐出する工程（昇温工程と吐出工程）が50℃、45分間であった。したがって、Sは0.24~0.27であった。相分離温度は42℃であり、 $A_{in}(S)$ は0.17であった。

高ひずみ速度の延伸では、糸切れのトラブルは見られず、単糸切れによる毛羽数は0個/1,000mであり、実施例1より良好であった。得られた繊維の紫外線吸収スペクトルを測定した結果、 $A_{in}(F)$ は0.18であった。また、この繊維は、306 d t e x / 250 f であり、引張強度は16.4 c N / d t e x、引張伸度は5.2%、引張弾性率は415 c N / d t e x、引張強度のバラツキは0.10であった。また、耐熱性評価における引張強度保持率は85%であり、良好であった。

低ひずみ速度の延伸では、得られた繊維の紫外線吸収スペクトルを測定した結果、 $A_{in}(F)$ は0.18であった。また、この繊維は、305 d t e x / 250 f であり、引張強度は16.6 c N / d t e x、引張伸度は4.8%、引張弾性率は420 c N / d t

ex、引張強度のバラツキは0.06であり、毛羽は観察されなかった。また、耐熱性評価における引張強度保持率は83%であった。

低ひずみ速度で延伸した場合と比較して、高ひずみ速度で延伸を行った場合でも引張強度及び引張弾性率の低下が少なく、高い引張強度及び引張弾性率を有するポリケトン繊維が得られた。しかし、実施例1と比較すると、引張強度及び引張弾性率がやや低めであった。

高ひずみ速度の延伸で得られたポリケトン繊維の撚糸を、3時間行ったところ、毛羽の発生は0個/100mであった。また、撚糸後の糸を耐疲労性の評価に用いたところ、引張強度保持率は58%であり、高い耐疲労性が得られた。

〔実施例6〕

塩化亜鉛/塩化カルシウム/水の質量比が57.5/17.5/25である水溶液を溶剤として用いた以外は、実施例1と同様に行った。なお、このポリケトン溶液の相分離温度は、0~250℃の間で観察されなかった。また、 A_{min} (S) は0.19であった。

高ひずみ速度の延伸では、糸切れのトラブルは見られず、単糸切れによる毛羽数は2個/10,000mであった。得られた繊維の紫外線吸収スペクトルを測定した結果、 A_{min} (F) は0.21であった。また、この繊維は、306 dtex/250 fであり、引張強度は15.6 cN/dtex、引張伸度は5.6%、引張弾性率は380 cN/dtex、引張強度のバラツキは0.15であった。また、耐熱性評価における引張強度保持率は84%であり、良好であった。

低ひずみ速度の延伸では、得られた繊維の紫外線吸収スペクトル

を測定した結果、 A_{min} (F) は 0.26 であった。また、この繊維は、305 dtex / 250 f であり、引張強度は 16.2 cN / dtex、引張伸度は 4.8 %、引張弾性率は 400 cN / dtex であり、引張強度のパラツキは 0.10 であり、毛羽は観察されなかった。また、耐熱性評価における引張強度保持率は 83 % であった。

低ひずみ速度で延伸した場合と比較して、高ひずみ速度で延伸を行った場合でも引張強度及び引張弾性率の低下が少なく、高い引張強度及び引張弾性率を有するポリケトン繊維が得られた。しかし、実施例 1 と比較すると、引張強度及び引張弾性率がやや低めであった。

高ひずみ速度の延伸で得られたポリケトン繊維の撚糸を、3 時間行ったところ、毛羽の発生は 0 個 / 100 m であった。また、撚糸後の糸を耐疲労性の評価に用いたところ、引張強度保持率は 52 % であり、高い耐疲労性が得られたが、実施例 1 と比較して低い値であった。

〔実施例 7〕

塩化亜鉛 / 塩化ナトリウム / 水の質量比が 65 / 10 / 25 である水溶液を溶剤として用いた以外は、実施例 2 と同様に行なった。なお、このポリケトン溶液の相分離温度は、0 ~ 250 °C の間で観察されなかった。また、 A_{min} (S) は 0.45 であった。

高ひずみ速度の延伸では、糸切れのトラブルは見られず、単糸切れによる毛羽数は 9 個 / 10,000 m であった。得られた繊維の紫外線吸収スペクトルを測定した結果、 A_{min} (F) は 0.46 であった。また、この繊維は、303 dtex / 250 f であり、引張強度は 12.8 cN / dtex、引張伸度は 4.8 %、引張弾性率は 350 cN / dtex であり、引張強度及び引張弾性率は低め

であった。引張強度のバラツキは0.23であり、小さかった。また、耐熱性評価における引張強度保持率は78%であり、優れていた。

低ひずみ速度の延伸では、得られた繊維の紫外線吸収スペクトルを測定した結果、 $A_{min}(F)$ は0.49であった。この繊維は、305 dtex / 250 fであり、引張強度は14.5 cN / dtex、引張伸度は4.9%、引張弾性率は380 cN / dtexであった。引張強度のバラツキは0.20で小さかった。また、耐熱性評価における引張強度保持率は77%であり、優れていた。

低ひずみ速度で延伸した場合と比較して、高ひずみ速度で延伸を行った場合でも引張強度及び引張弾性率の低下が少なく、高い引張強度及び引張弾性率を有するポリケトン繊維が得られた。

高ひずみ速度の延伸で得られたポリケトン繊維の撚糸を、3時間行ったところ、毛羽の発生は0個 / 100 mであった。また、撚糸後の糸を耐疲労性の評価に用いたところ、引張強度保持率は50%であった。

〔実施例8〕

参考例2で得られたポリマーを用いた以外は、実施例2と同様にして行った。なお、このポリケトン溶液の相分離温度は41℃であった。また、 $A_{min}(S)$ は0.46であった。

高ひずみ速度の延伸では、糸切れのトラブルは見られず、単糸切れによる毛羽数は10個 / 10,000 mであった。得られた繊維の紫外線吸収スペクトルを測定した結果、 $A_{min}(F)$ は0.48であった。また、この繊維は、310 dtex / 250 fであり、引張強度は16.2 cN / dtex、引張伸度は4.9%、引張弾性率は415 cN / dtexであった。引張強度のバラツキは0.33であった。また、耐熱性評価における引張強度保持率は76%

であり、優れていた。

低ひずみ速度の延伸では、得られた繊維の紫外線吸収スペクトルを測定した結果、 $A_{min}(F)$ は0.50であった。また、この繊維は、308 d t e x / 250 fであり、引張強度は16.3 c N / d t e x、引張伸度は4.7%、引張弾性率は445 c N / d t e xであった。引張強度のパラツキは0.28で小さかった。また、耐熱性評価における引張強度保持率は75%であり、優れていた。

低ひずみ速度で延伸した場合と比較して、高ひずみ速度で延伸を行った場合でも引張強度及び引張弾性率の低下が少なく、高い引張強度及び引張弾性率を有するポリケトン繊維が得られた。

高ひずみ速度の延伸で得られたポリケトン繊維の撚糸を、3時間行ったところ、毛羽の発生は1個/100mであった。また、撚糸後の糸を耐疲労性の評価に用いたところ、引張強度保持率は51%であった。

〔実施例9〕

熱延伸を6.3倍、及び1.4倍の2段延伸で、全延伸倍率を8.8倍とした以外は、実施例2と同様に行った。なお、このポリケトン溶液の相分離温度は42℃であった。また、 $A_{min}(S)$ は0.35であった。

高ひずみ速度の延伸において、1段目の延伸条件は、240℃で5mの加熱炉を通して、20m/分のロールと126m/分のロール間で延伸し（6.3倍）、ひずみ速度は0.35秒⁻¹であった。2段目の延伸条件は、255℃で5mの加熱炉を通して、126m/分のロールと176m/分のロール間で延伸し（1.4倍）、ひずみ速度は0.17秒⁻¹であった。

また、低ひずみ速度の延伸においては、乾燥後の糸を一旦巻き取

り、次いで、1段および2段の熱延伸を低ひずみ速度で行い、全延伸倍率は8.8で、高ひずみ速度での延伸倍率と同じとした。1段目の延伸条件は、240℃で5mの加熱炉を通して、10m/分のロールと63m/分のロール間で延伸し(6.3倍)、ひずみ速度は0.18秒⁻¹であった。2段目の延伸条件は、255℃で5mの加熱炉を通して、63m/分のロールと88m/分のロール間で延伸し(1.4倍)、ひずみ速度は0.08秒⁻¹であった。

高ひずみ速度の延伸では、糸切れのトラブルは無く、単糸切れによる毛羽数は0個/10,000mであり、良好であった。得られた繊維の紫外線吸収スペクトルを測定した結果、 A_{min} (F)は0.36であった。また、この繊維は、578 dtex/250fであり、引張強度は12.5 cN/dtex、引張伸度は6.7%、引張弾性率は200 cN/dtex、引張強度のバラツキは0.04であった。また、耐熱性評価における引張強度保持率は80%であり、良好であった。

低ひずみ速度の延伸では、得られた繊維の紫外線吸収スペクトルを測定した結果、 A_{min} (F)は0.36であった。また、この繊維は、575 dtex/250fであり、引張強度は12.6 cN/dtex、引張伸度は6.5%、引張弾性率は210 cN/dtex、引張強度のバラツキは0.04であり、毛羽は観察されなかった。また、耐熱性評価における引張強度保持率は76%であり、良好であった。

低ひずみ速度で延伸した場合と比較して、高ひずみ速度で延伸を行った場合でも引張強度及び引張弾性率の低下が少なかった。

[実施例10]

ネルソンロール上での洗浄を水のみで行った以外は、実施例2と同様に行った。繊維中に残留する亜鉛、カルシウム、リチウムの金

属元素量を測定したところ、合計で 600 ppm であった。なお、このポリケトン溶液の相分離温度は 42℃ であった。また、 A_{min} (S) は 0.36 であった。

高ひずみ速度の延伸では、糸切れのトラブルは見られなかったが、単糸切れによる毛羽数は 9 個 / 10,000 m であった。得られた繊維の紫外線吸収スペクトルを測定した結果、 A_{min} (F) は 0.38 であった。また、この繊維は、309 dtex / 250 f であり、引張強度は 11.8 cN / dtex、引張伸度は 4.7%、引張弾性率は 330 cN / dtex であり、実施例 2 と比較して、引張強度、引張弾性率が低かった。また、引張強度のバラツキは 0.35 であった。耐熱性評価における引張強度保持率は 75% であり、良好であった。

低ひずみ速度の延伸では、得られた繊維の紫外線吸収スペクトルを測定した結果、 A_{min} (F) は 0.39 であった。また、この繊維は、307 dtex / 250 f であり、引張強度は 12.3 cN / dtex、引張伸度は 4.5%、引張弾性率は 354 cN / dtex、引張強度のバラツキは 0.20 であり、毛羽は観察されなかった。また、耐熱性評価における引張強度保持率は 76% であった。

低ひずみ速度で延伸した場合と比較して、高ひずみ速度で延伸を行った場合でも引張強度及び引張弾性率の低下が少なかった。

高ひずみ速度の延伸で得られたポリケトン繊維の撚糸を、3 時間行ったところ、毛羽の発生は 1 個 / 100 m であった。また、撚糸後の糸を耐疲労性の評価に用いたところ、引張強度保持率は 52% であり、良好な耐疲労性が得られたが、実施例 2 より低い値であった。

〔比較例 1〕

塩化亜鉛／塩化リチウム／塩化カルシウム／水の質量比が 22／10／30／38 である水溶液を、溶解機中で、実施例 1 よりも 30℃ 高い 80℃ に加温し、この水溶液に参考例 1 で得たポリケトン
を、ポリマー濃度が 7.5 wt % となるように混合して、6.7 kPa まで減圧脱泡しながら 2 時間攪拌することにより、均一で透明なポリケトン溶液を得た（溶解工程）。

このポリケトン溶液の一部をサンプルセルに移し、溶液の温度を 1 時間に 10℃ の速度で 85℃ から冷却しながら、光の透過度を測定した。このポリケトン溶液の相分離温度は 42℃ であった。

得られたポリケトン溶液を、溶解機中で 80℃ に保持したまま、溶解機からギアポンプを用いて定量的に次工程にフィードし、80℃ で 20 μm のフィルターで濾過した（濾過工程）。この間の滞留時間は 30 分間であった。

次いで、ポリケトン溶液を 80℃ に維持したまま配管中を通して、直径 0.18 mm の孔が 250 個ある紡糸口金から 80℃、13.9 m／分の速度で吐出した（昇温工程と吐出工程）。この間の滞留時間は 45 分間であった。

以降の凝固、洗浄、乾燥、延伸は、実施例 1 と同様に行行った。

高ひずみ速度の延伸では、糸切れのトラブルは見られなかったが、単糸切れによる毛羽数は 78 個／10,000 m であり、実施例 1 と比較してかなり多かった。得られた繊維の紫外線吸収スペクトルを測定した結果、 $A_{min}(F)$ は 0.63 であった。また、この繊維は、306 dtex／250 f であり、引張強度は 14.2 cN／dtex、引張伸度は 5.0 %、引張弾性率は 317 cN／dtex であった。引張強度のバラツキは 0.44 と大きかった。また、耐熱性評価における引張強度保持率は 72 % であり、実施例 1

と比較して低いものであった。

以上の紡糸評価は、溶解後 1 時間から 2 時間の間で行ったため、このときの S は 1.19 ~ 1.47 となる。

紡糸評価が終了した後（溶解から 2 時間後）、紡糸口金から吐出されたポリケトン溶液を採取し、ポリケトンの紫外線吸収スペクトルを測定した結果、 $A_{min}(S)$ は 0.59 であった。

低ひずみ速度の延伸では、得られた繊維の紫外線吸収スペクトルを測定した結果、 $A_{min}(F)$ は 0.61 であった。図 2 に、この繊維の紫外線吸収スペクトルを示した。

また、この繊維は、301 dtex / 250 f であり、引張強度は 17.6 cN / dtex、引張伸度は 4.7 %、引張弾性率は 400 cN / dtex であった。引張強度のバラツキは 0.37 と大きかった。また、耐熱性評価における引張強度保持率は 71 % と低かった。

低ひずみ速度で延伸した場合と比較して、高ひずみ速度で延伸を行った場合は引張強度及び引張弾性率の低下が大きかった。また、実施例 1 と比較して、引張強度及び引張弾性率がやや低めであった。

高ひずみ速度の延伸で得られたポリケトン繊維の撚糸を、3 時間行ったところ、毛羽の発生は 3 個 / 100 m であった。また、撚糸後の糸を耐疲労性の評価に用いたところ、引張強度保持率は 45 % であり、低い値であった。

〔比較例 2〕

塩化亜鉛 / 塩化リチウム / 塩化カルシウム / 水の質量比が 22 / 10 / 30 / 38 である水溶液を溶解機中で 85 °C に加温し、この水溶液に参考例 1 で得たポリケトンポリマー濃度が 7.5 wt % となるように混合して、6.7 kPa まで減圧脱泡しながら 2 時間

攪拌することにより、均一で透明なポリケトン溶液を得た（溶解工程）。

このポリケトン溶液の一部をサンプルセルに移し、溶液の温度を1時間に10℃の速度で85℃から冷却しながら、光の透過度を測定した。このポリケトン溶液の相分離温度は42℃であった。

得られたポリケトン溶液を、溶解機中で85℃に保持したまま、溶解機からギアポンプを用いて定量的に次工程にフィードし、85℃で20μmのフィルターで濾過した（濾過工程）。この間の滞留時間は30分間であった。

次いで、ポリケトン溶液を85℃に維持したまま配管中を通して、直径0.18mmの孔が250個ある紡糸口金から85℃、13.9m/分の速度で吐出した（昇温工程と吐出工程）。この間の滞留時間は45分間であった。

以降の凝固、洗浄、乾燥、延伸は、実施例1と同様にして行った。

高ひずみ速度の延伸では、4段目の延伸で糸切れが1回発生し、単糸切れによる毛羽数も150個/10,000mであり、比較例1と比較してもさらに多かった。得られた繊維の紫外線吸収スペクトルを測定した結果、 $A_{min}(F)$ は0.78であった。また、この繊維は、306dtex/250fであり、引張強度は13.3cN/dtex、引張伸度は4.6%、引張弾性率は293cN/dtexであった。引張強度のバラツキは0.50であり、大きかった。また、耐熱性評価における引張強度保持率は66%であり、実施例1と比較して低いものであった。

以上の紡糸評価は、溶解後1時間から2時間の間で行ったため、このときのSは1.67~2.06となる。紡糸評価が終了した後（溶解から2時間後）、紡糸口金から吐出されたポリケトン溶液を

採取し、ポリケトン_nの紫外線吸収スペクトルを測定した結果、 $A_{\text{min}}(S)$ は0.71であった。

低ひずみ速度の延伸では、得られた繊維の紫外線吸収スペクトルを測定した結果、 $A_{\text{min}}(F)$ は0.79であった。また、この繊維は、303 d t e x / 250 f であり、引張強度は16.1 c N / d t e x、引張伸度は4.1%、引張弾性率は411 c N / d t e x であり、引張強度のバラツキは0.55であり、大きかった。また、耐熱性評価における引張強度保持率は65%であった。

低ひずみ速度で延伸した場合と比較して、高ひずみ速度で延伸を行った場合は引張強度及び引張弾性率の低下が大きかった。また、実施例1と比較して、引張強度及び引張弾性率が低めであった。

高ひずみ速度の延伸で得られたポリケトン繊維の撚糸を、3時間行ったところ、毛羽の発生は6個 / 100 m であった。また、撚糸後の糸を耐疲労性の評価に用いたところ、引張強度保持率は41%であり、低い値であった。

〔比較例3〕

塩化亜鉛 / 塩化ナトリウム / 水の質量比が65 / 10 / 25である水溶液を溶剤として用いた以外は、比較例1と同様にして行った。なお、このポリケトン溶液の相分離温度は0 ~ 250℃の間で観察されなかった。また、 $A_{\text{min}}(S)$ は0.70であった。

高ひずみ速度の延伸では、4段目の延伸で糸切れが2回発生し、単糸切れによる毛羽数も300個 / 10,000 m であり、多かった。得られた繊維の紫外線吸収スペクトルを測定した結果、 $A_{\text{min}}(F)$ は0.78であった。また、この繊維は、305 d t e x / 250 f であり、引張強度は10.2 c N / d t e x、引張伸度は4.5%、引張弾性率は315 c N / d t e x であった。引張強度のバラツキは0.63であり、大きかった。また、耐熱性評価にお

ける引張強度保持率は65%であり、低いものであった。

低ひずみ速度の延伸では、得られた繊維の紫外線吸収スペクトルを測定した結果、 $A_{\text{min}}(F)$ は0.75であった。また、この繊維は、305 dtex / 250 fであり、引張強度は15.6 cN / dtex、引張伸度は4.8%、引張弾性率は380 cN / dtexであった。引張強度のバラツキは0.60であり大きく、また、毛羽が観察された。また、耐熱性評価における引張強度保持率は64%であり、低いものであった。

低ひずみ速度で延伸した場合と比較して、高ひずみ速度で延伸を行った場合は引張強度及び引張弾性率の低下が大きかった。

高ひずみ速度の延伸で得られたポリケトン繊維の撚糸を、3時間行ったところ、毛羽の発生は9個 / 100 mであった。また、撚糸後の糸を耐疲労性の評価に用いたところ、引張強度保持率は35%であり、低い値であった。

〔比較例4〕

参考例2で得られたポリマーを用いた以外は、比較例1と同様にして行った。なお、このポリケトン溶液の相分離温度は40℃であった。また、 $A_{\text{min}}(S)$ は0.65であった。

高ひずみ速度の延伸では、4段目の延伸で糸切れが1回発生し、単糸切れによる毛羽数も200個 / 10,000 mであり、非常に多かった。得られた繊維の紫外線吸収スペクトルを測定した結果、 $A_{\text{min}}(F)$ は0.69であった。また、この繊維は、308 dtex / 250 fであり、引張強度は12.8 cN / dtex、引張伸度は4.8%、引張弾性率は300 cN / dtexであった。引張強度のバラツキは0.65であり大きかった。また、耐熱性評価における引張強度保持率は62%であり、低いものであった。

低ひずみ速度の延伸では、得られた繊維の紫外線吸収スペクトル

を測定した結果、 $A_{0.1n}$ (F) は 0.71 であった。また、この繊維は、306 dtex / 250 f であり、引張強度は 15.3 cN / dtex、引張伸度は 4.7 %、引張弾性率は 380 cN / dtex であった。引張強度のバラツキは 0.62 であり大きかった。毛羽がやや観察された。また、耐熱性評価における引張強度保持率は 59 % であり、低いものであった。

低ひずみ速度で延伸した場合と比較して、高ひずみ速度で延伸を行った場合は引張強度及び引張弾性率の低下が大きかった。

高ひずみ速度の延伸で得られたポリケトン繊維の撚糸を、3 時間行ったところ、毛羽の発生は 13 個 / 100 m であり多かった。また、撚糸後の糸を耐疲労性の評価に用いたところ、引張強度保持率は 35 % であり、低い値であった。

〔比較例 5〕

ヘキサフルオロイソプロパノールを溶剤として溶解機中で 40 °C に加温し、参考例 1 で得たポリケトン、ポリマー濃度が 7.5 wt % となるように混合し、6 時間攪拌することにより、均一で透明なポリケトン溶液を得た。なお、このポリケトン溶液の相分離温度は、0 ~ 250 °C の間で観察されなかった。

得られたポリケトン溶液を、溶解機中で 40 °C に保持したまま、溶解機からギアポンプを用いて定量的に次工程にフィードし、40 °C で 20 μ m のフィルターで濾過した後、直径 0.15 mm の孔が 50 個ある紡糸口金から 40 °C、5 m / 分でアセトン中に吐出した。溶解機から紡口出までの滞留時間は 90 分間であり、溶解後 1 時間から 2 時間の間で行ったため、このときの S は 0.11 ~ 0.12 となる。

次いで、アセトン浴中を 5 m / 分の速度で通して洗浄し、巻き取った。続いて、乾燥したところ、繊維中に 3.3 wt % のヘキサフ

ルオロイソプロパノールを含んでいた。この繊維を窒素雰囲気下の加熱管を用いて、220℃で9倍、240℃で2倍、267℃で1.23倍、トータル延伸倍率が22倍の熱延伸を行った。このときのひずみ速度は、すべて0.02秒⁻¹で行った。

得られた繊維は、47 d t e x / 50 f であり、引張強度は15.7 c N / d t e x、引張伸度は4.1%、引張弾性率は350 c N / d t e xであった。引張強度のバラツキは0.64であり大きく、さらに、毛羽が多く観察された。また、耐熱性評価における引張強度保持率は43%であり、かなり低い数値となった。

また、紡糸口金から吐出されたポリケトン溶液を採取し、これを室温で減圧乾燥してヘキサフルオロイソプロパノールを除去した後、ポリケトンの紫外線吸収スペクトルを測定した結果、 $A_{\text{min}}(S)$ は0.16であった。しかしながら、熱延伸後の繊維の紫外線吸収スペクトルを測定した結果、 $A_{\text{min}}(F)$ は0.67であり、高い数値であった。

〔実施例 1 1〕

実施例 1 における高ひずみ速度の延伸方法と同様の方法で、ポリケトン繊維を得た。得られた繊維を5本合糸し、下撚、上撚共に390回/mで撚糸を行い、撚糸コードを得た。この撚糸コードを、レゾルシン-ホルマリン-ラテックス液（レゾルシン22 w t 部、30 w t %濃度のホルマリン水溶液30 w t 部、10 w t %濃度の水酸化ナトリウム水溶液14 w t 部、水570 w t 部、ビニルピリジンラテックス41 w t 部）で処理し、R F L 処理コードを得た。

こうして得られたR F L 処理コードをタイヤコードとして用い、ラジアルタイヤを作製した。得られたラジアルタイヤを、1 t の乗用車が200 k g / 時間でアスファルト面を走行する場合と同じ接圧をかけながら、35℃のアスファルト面に接触させて、200 k

m／時間で走行する場合と同じ回転数で回転させながら、96時間の回転試験を行った。

96時間の試験後、タイヤからタイヤコードを取り出し、引張強度を測定した。RFL処理後のタイヤコード（タイヤ回転試験前）の引張強度に対する引張強度保持率は、ほぼ100%であった。

比較として、比較例1の高ひずみ速度での延伸方法と同様の方法で得た繊維を、5本合糸して、同様な試験を行ったところ、引張強度保持率は85%であり、タイヤ回転試験後の引張強度が大きく低下していた。

〔実施例12〕

実施例11と同様にして得られた撚糸コードを、エポキシ樹脂で樹脂付着率が5wt%となるように処理し、230℃で乾燥、熱処理を行った。こうして得られた処理コードを用い、定法に従って、上帆布、クロロプレンゴムからなる圧縮ゴム層および下帆布により構成された、長さ1,016mmのB型コグ付きVベルトを作製した。

このVベルトを2つのプーリー間に通し、2,000rpmで24時間回転させた。試験後、コードをVベルトから取り出し、引張強度を測定した。エポキシ処理後（試験前）の引張強度に対する引張強度保持率は、ほぼ100%だった。

比較として、比較例1の高ひずみ速度での延伸方法と同様の方法で得た繊維を5本合糸して、同様な試験を行った結果、引張強度保持率は89%であり、大幅に低下していた。

以上の実施例1～6、実施例7～10の結果をまとめて、それぞれ表2、表3に示す。また、比較例1～5の結果をまとめて表4に示す。なお、表2～4において、矢印（←）は、左欄と同一であることを示す。

表 1

	経過時間 (分)	温度 (℃)	T_i (K)	S (1分ごと)	S (合計)
溶解工程	0	50	$T_1 = 323$	0.000493	0.1775
	1	50		0.000493	
	2	50	$T_2 = 323$	0.000493	
	
濾過工程	360	50	$T_{360} = 323$	0.000493	0.0148
	361	50	$T_{361} = 323$	0.000493	
	
	390	50	$T_{390} = 323$	0.000493	
昇温工程	391	51	$T_{391} = 323.5$	0.000513	0.05740
	392	52	$T_{392} = 324.5$	0.000557	
	393	53	$T_{393} = 325.5$	0.000604	
	394	54	$T_{394} = 326.5$	0.000654	
	395	55	$T_{395} = 327.5$	0.000709	
	396	56	$T_{396} = 328.5$	0.000768	
	397	57	$T_{397} = 329.5$	0.000831	
	398	58	$T_{398} = 330.5$	0.000898	
	399	59	$T_{399} = 331.5$	0.000971	
	400	60	$T_{400} = 332.5$	0.001050	
	401	61	$T_{401} = 333.5$	0.001134	
	402	62	$T_{402} = 334.5$	0.001224	
	403	63	$T_{403} = 335.5$	0.001321	
	404	64	$T_{404} = 336.5$	0.001425	
	405	65	$T_{405} = 337.5$	0.001536	
	406	66	$T_{406} = 338.5$	0.001655	
	407	67	$T_{407} = 339.5$	0.001783	
	408	68	$T_{408} = 340.5$	0.001920	
	409	69	$T_{409} = 341.5$	0.002067	
	410	70	$T_{410} = 342.5$	0.002223	
	411	71	$T_{411} = 343.5$	0.002391	
	412	72	$T_{412} = 344.5$	0.002570	
	413	73	$T_{413} = 345.5$	0.002761	
	414	74	$T_{414} = 346.5$	0.002965	
	415	75	$T_{415} = 347.5$	0.003184	
	416	76	$T_{416} = 348.5$	0.003416	
	417	77	$T_{417} = 349.5$	0.003665	
	418	78	$T_{418} = 350.5$	0.003930	
	419	79	$T_{419} = 351.5$	0.004212	
	420	80	$T_{420} = 352.5$	0.004513	
吐出工程	421	80	$T_{421} = 353$	0.004670	0.07005
	
	435	80	$T_{435} = 353$	0.004670	
全工程の S の合計					0.32

表 2

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
溶媒組成 (wt比)	塩化亜鉛/塩化リ チウム/塩化カル シウム/水= 22/10/30/38	←	←	←	←	塩化亜鉛/塩化カ ルシウム/水= 57.5/17.5/25
ポリマー濃度	wt%	7.5	←	6.5	7.5	←
固有粘度 $[\eta]$	dl/g	5.5	5.5	8.6	5.5	5.5
ポリマー中のパラジウム元素量	ppm	25	25	18	25	25
溶解工程条件 (温度/時間)	50°C/6 時間	60°C/6 時間	50°C/30 分間	50°C/6 時間	←	←
濾過工程条件 (温度/時間)	50°C/30 分間	60°C/30 分間	50°C/30 分間	←	←	←
昇温工程条件 (温度/時間)	50→80°C/30 分間	60→80°C/20 分間	50→80°C/30 分間	←	昇温無し/30 分間	50→80°C/30 分間
吐出工程条件 (温度/時間)	80°C/15 分間	←	←	←	50°C/15 分間	80°C/30 分間
相分離温度	°C	42	42	37	42	無し
A_{uln} (S)	0.20	0.36	0.15	0.19	0.17	0.19
S	0.35~0.38	0.61~0.68	0.16	0.35~0.38	0.24~0.27	0.35~0.38
高ひずみ速度での延伸						
全延伸倍率	←	←	←	←	←	←
A_{uln} (F)	0.24	0.37	0.17	0.22	0.18	0.21
糸切れ発生状況	回	0	0	0	0	0
毛羽発生状況 個/10,000m	2	7	0	2	0	2
引張強度 cN/dtex	18.2	17.3	18.9	20.8	16.4	15.6
引張弾性率 cN/dtex	433	420	466	518	415	380
引張強度のパラッキ	0.20	0.29	0.15	0.22	0.10	0.15
耐熱性 (引張強度保持率)	83	79	90	83	85	84
燃系での毛羽発生状況 個/100m	0	0	0	0	0	0
耐疲労性 (引張強度保持率)	60	55	65	58	58	52
繊維中に残留する溶媒由来の 金属元素量	ppm	←	←	←	←	←
低ひずみ速度での延伸						
全延伸倍率	←	←	←	←	←	←
A_{uln} (F)	0.27	0.37	0.19	0.25	0.18	0.26
引張強度 cN/dtex	18.9	18.8	19.3	22.4	16.6	16.2
引張弾性率 cN/dtex	471	468	477	532	420	400
引張強度のパラッキ	0.12	0.22	0.08	0.18	0.06	0.10
耐熱性 (引張強度保持率)	81	78	87	82	83	83

表 3

	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
溶媒組成 (wt比)	塩化亜鉛/塩化ナトリウム/水=65/10/25	塩化亜鉛/塩化リチウム/塩化カルシウム/水=22/10/30/38	←	←
ポリマー濃度	wt%	←	←	←
固有粘度 $[\eta]$	dl/g	5.0	5.5	5.5
ポリマー中のパラジウム元素量	ppm	52	25	25
溶解工程条件 (温度/時間)	60°C/6時間	←	←	←
濾過工程条件 (温度/時間)	60°C/30分間	←	←	←
昇温工程条件 (温度/時間)	60→80°C/20分間	←	←	←
吐出工程条件 (温度/時間)	80°C/15分間	←	←	←
相分離温度	°C	41	42	42
$A_{BL}(S)$	0.45	0.46	0.35	0.36
S	0.61~0.68	←	←	←
高ひずみ速度での延伸				
全延伸倍率	16.4	←	8.8	16.4
$A_{BL}(F)$	0.46	0.48	0.36	0.38
糸切れ発生状況	回	0	0	0
毛羽発生状況	個/10,000m	10	0	9
引張強度	cN/dtex	12.8	16.2	12.5
引張弾性率	cN/dtex	350	415	200
引張強度のパラッキ		0.23	0.33	0.04
耐熱性 (引張強度保持率)	%	78	76	80
燃糸での毛羽発生状況	個/100m	0	1	1
耐疲労性 (引張強度保持率)	%	50	51	52
繊維中に残留する溶媒由来の金属元素量	ppm	—	—	600
低ひずみ速度での延伸				
全延伸倍率	16.4	←	8.8	16.4
$A_{BL}(F)$	0.49	0.50	0.36	0.39
引張強度	cN/dtex	14.5	16.3	12.6
引張弾性率	cN/dtex	380	445	210
引張強度のパラッキ		0.20	0.28	0.04
耐熱性 (引張強度保持率)	%	77	76	76

表 4

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
溶媒組成 (wt比)	塩化亜鉛/塩化リチウム /塩化カルシウム/水 =22/10/30/38	←	塩化亜鉛/塩化ナトリウム /水 =65/10/25	塩化亜鉛/塩化リチウム /塩化カルシウム/水 =22/10/30/38	ヘキサフルオロ イソプロパノール
ポリマー濃度 wt%	7.5	←	←	7.5	7.5
固有粘度 $[\eta]$ dl/g	5.5	5.5	5.5	5.0	5.5
ポリマー中のパラジウム元素量 ppm	25	25	25	52	25
溶解工程条件(温度/時間)	80°C/2時間	85°C/2時間	80°C/2時間	←	40°C/6時間
濾過工程条件(温度/時間)	80°C/30分間	85°C/30分間	80°C/30分間	←	40°C/45分間
昇温工程条件(温度/時間)	昇温無し/30分間	昇温無し/30分間	昇温無し/30分間	←	昇温無し/30分
吐出工程条件(温度/時間)	80°C/15分間	85°C/15分間	80°C/15分間	←	40°C/15分
相分離温度 °C	42	42	無し	40	無し
$A_{min}(S)$	0.59	0.71	0.70	0.65	0.16
S	1.19~1.47	1.67~2.06	1.19~1.47	1.19~1.47	0.11~0.12
高ひずみ速度での延伸					
全延伸倍率	16.4	←	←	←	←
$A_{min}(F)$	0.63	0.78	0.78	0.69	←
糸切れ発生状況 回	0	1	2	1	←
毛羽発生状況 個/1000m	78	150	300	200	←
引張強度 cN/dtex	14.2	13.3	10.2	12.8	←
引張弾性率 cN/dtex	317	293	315	300	←
引張強度のバラツキ	0.44	0.50	0.63	0.65	←
耐熱性(引張強度保持率) %	72	66	65	62	←
燃糸での毛羽発生状況 個/100m	3	6	9	13	←
耐疲労性(引張強度保持率) %	45	41	35	35	←
低ひずみ速度での延伸					
全延伸倍率					22
$A_{min}(F)$	0.61	0.79	0.75	0.71	0.67
引張強度 cN/dtex	17.6	16.1	15.6	15.3	15.7
引張弾性率 cN/dtex	400	411	380	380	350
引張強度のバラツキ	0.37	0.55	0.60	0.62	0.64
耐熱性(引張強度保持率) %	71	65	64	59	43

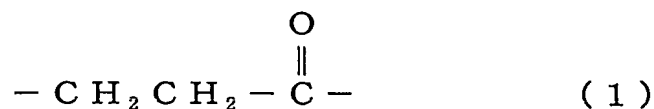
産業上の利用の可能性

本発明のポリケトン繊維は、高引張強度、高引張弾性率であり、引張強度のバラツキが小さく、耐熱性に優れ、撚糸工程において毛羽の発生が少なく、耐疲労性に優れている。また、従来のものに比べて、より安定した品質を有し、より安価であるため、ゴム補強材、プラスチック補強材、コンクリート補強材、ロープ等の産業用資材として有用である。例えば、タイヤ、Vベルト、無段階変速機用ベルト、蒸気用ホース、燃料用ホース、ラジエータホース、ジオテキスタイル、テンションメンバ等の用途に用いることができる。特に、燃費の向上を目的とした次世代のタイヤ用途への展開が期待される。

また、本発明の製造方法により、高倍率の熱延伸を高ひずみ速度で行った場合に、単糸切れによる毛羽が少なく、従来、同様の倍率の熱延伸を低ひずみ速度で行った場合と比較して、引張強度および引張弾性率の低下が少ないポリケトン繊維を製造することができる。

請 求 の 範 囲

1. 繰り返し単位の95モル%以上が下記式(1)で示されるポリケトンからなり、210～240nm波長に見られる紫外線吸光度の極小値($A_{\min}(F)$)が0.5以下であることを特徴とするポリケトン繊維。



2. 引張強度が10cN/dtex以上、引張弾性率が200cN/dtex以上であることを特徴とする請求項1記載のポリケトン繊維。

3. $A_{\min}(F)$ が0.3以下であることを特徴とする請求項1または2記載のポリケトン繊維。

4. 引張強度が12cN/dtex以上、引張弾性率が250cN/dtex以上であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のポリケトン繊維。

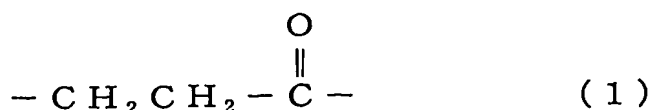
5. 引張強度が15cN/dtex以上、かつ引張弾性率が300cN/dtex以上であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のポリケトン繊維。

6. フィラメント数が100～5,000本であり、10,000m当たりの毛羽数が10個以下であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載のポリケトン繊維。

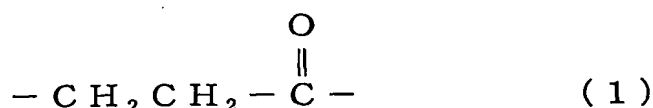
7. 耐熱引張強度保持率が75%以上であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載のポリケトン繊維。

8. 繰り返し単位の95モル%以上が下記式(1)で示されるポリケトン、亜鉛塩、カルシウム塩、チオシアン酸塩の中から選ばれた少なくとも1種の金属塩水溶液に溶解したポリケトン溶液を用

い、かつ、紡糸口金から吐出されたポリケトン溶液中のポリケトンの 210～240 nm 波長に見られる紫外線吸光度の極小値 ($A_{\min}(S)$) が 0.5 以下であることを特徴とするポリケトン繊維の製造方法。



9. 繰り返し単位の 95 モル%以上が下記式 (1) で示されるポリケトン、亜鉛塩、カルシウム塩、チオシアン酸塩の中から選ばれた少なくとも 1 種の金属塩水溶液に溶解したポリケトン溶液を用い、かつ、ポリケトンが該金属塩水溶液に溶解され紡糸口金から吐出されるまでの時間 (P 分間とする) を 1 分間ごとに区切り、 $t-1$ 分間目の加熱温度と t 分間目の加熱温度の相加平均を T_t (K) としたときに、下記式 (2) を満足することを特徴とするポリケトン繊維の製造方法。



$$S = \sum_{t=1}^{t=P} 1.53 \times 10^8 \times \left[\exp \left(\frac{-8547}{T_t} \right) \right] \leq 1.00 \quad (2)$$

但し、式 (2) において、 t は 1～P 分間までの自然数であり、ポリケトンが該金属塩水溶液に溶解され紡糸口金から吐出されるまでの時間に 1 分未満の端数がある場合は、その端数は削除して P 分間とする。

10. 下記式 (3) を満足することを特徴とする請求項 9 記載のポリケトン繊維の製造方法。

$$S = \sum_{t=1}^{t=P} 1.53 \times 10^8 \times \left[\exp \left(\frac{-8547}{T_t} \right) \right] \leq 0.60 \quad (3)$$

1 1. 金属塩水溶液が、亜鉛塩と亜鉛塩以外の金属塩が混合された水溶液であり、ポリケトン溶液を紡糸口金から吐出後、凝固、洗浄、乾燥工程を経て、熱延伸することを特徴とする請求項 9 または 1 0 記載のポリケトン繊維の製造方法。

1 2. 熱延伸の温度が 1 0 0 ～ 3 0 0 ℃で、全熱延伸倍率が 7 倍以上であることを特徴とする請求項 1 1 記載のポリケトン繊維の製造方法。

1 3. 紡糸口金から吐出されるポリケトン溶液の温度が 6 0 ～ 1 0 0 ℃であることを特徴とする請求項 9 ～ 1 2 のいずれかに記載のポリケトン繊維の製造方法。

1 4. 溶解工程における温度が 1 0 ～ 6 0 ℃で、溶解時間が 1 0 時間以内であることを特徴とする請求項 9 ～ 1 3 のいずれかに記載のポリケトン繊維の製造方法。

1 5. ポリケトン溶液が 0 ～ 2 5 0 ℃の温度範囲に相分離温度を有することを特徴とする請求項 9 ～ 1 4 のいずれかに記載のポリケトン繊維の製造方法。

1 6. 相分離温度が 1 0 ～ 1 5 0 ℃の温度範囲であることを特徴とする請求項 1 5 記載のポリケトン繊維の製造方法。

1 7. 溶解されたポリケトン中に、パラジウム元素が、ポリマーの質量に対して 5 0 p p m 以下含有されていることを特徴とする請求項 9 ～ 1 6 のいずれかに記載のポリケトン繊維の製造方法。

1 8. 金属塩水溶液中に含まれる亜鉛塩の濃度が 1 0 ～ 6 0 w t %であることを特徴とする請求項 9 ～ 1 7 のいずれかに記載のポリケトン繊維の製造方法。

19. 熱延伸前のポリケトン繊維中に残留する溶剤由来の金属元素の総和が、ポリマーの質量に対して500ppm以下であることを特徴とする請求項11記載のポリケトン繊維の製造方法。

20. 請求項1～7のいずれか1項に記載のポリケトン繊維からなる撚糸コードであって、下記式で表される撚り係数Kが1,000～30,000の範囲であることを特徴とする撚糸コード。

$$K = Y \times D^{0.5}$$

但し、Yは撚糸コード1m当たりの撚数(T/m)であり、Dは撚糸前の糸の総繊度(dtex)である。

21. 引張強度が5cN/dtex以上であることを特徴とする請求項20記載の撚糸コード。

22. 請求項20又は21記載の撚糸コードに、レゾルシンーホルマリンーラテックス樹脂が付与されてなる処理コード。

23. 請求項1～7のいずれか1項に記載のポリケトン繊維を含有する繊維強化複合材料。

24. 繊維強化複合材料が、タイヤまたはベルトである請求項23記載の繊維強化複合材料。

Fig.1

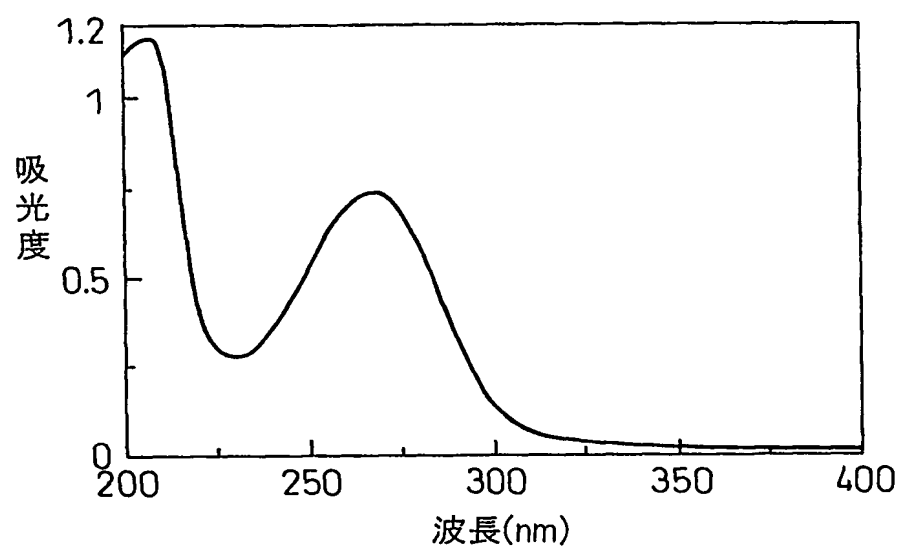


Fig.2

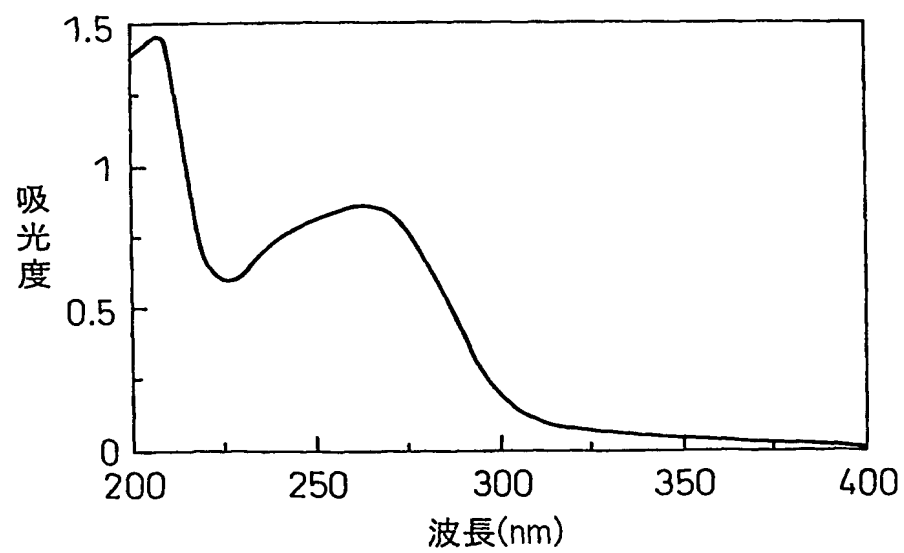


Fig.3

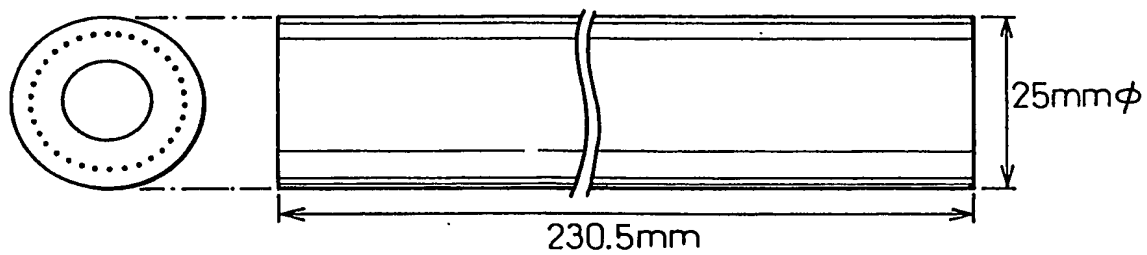
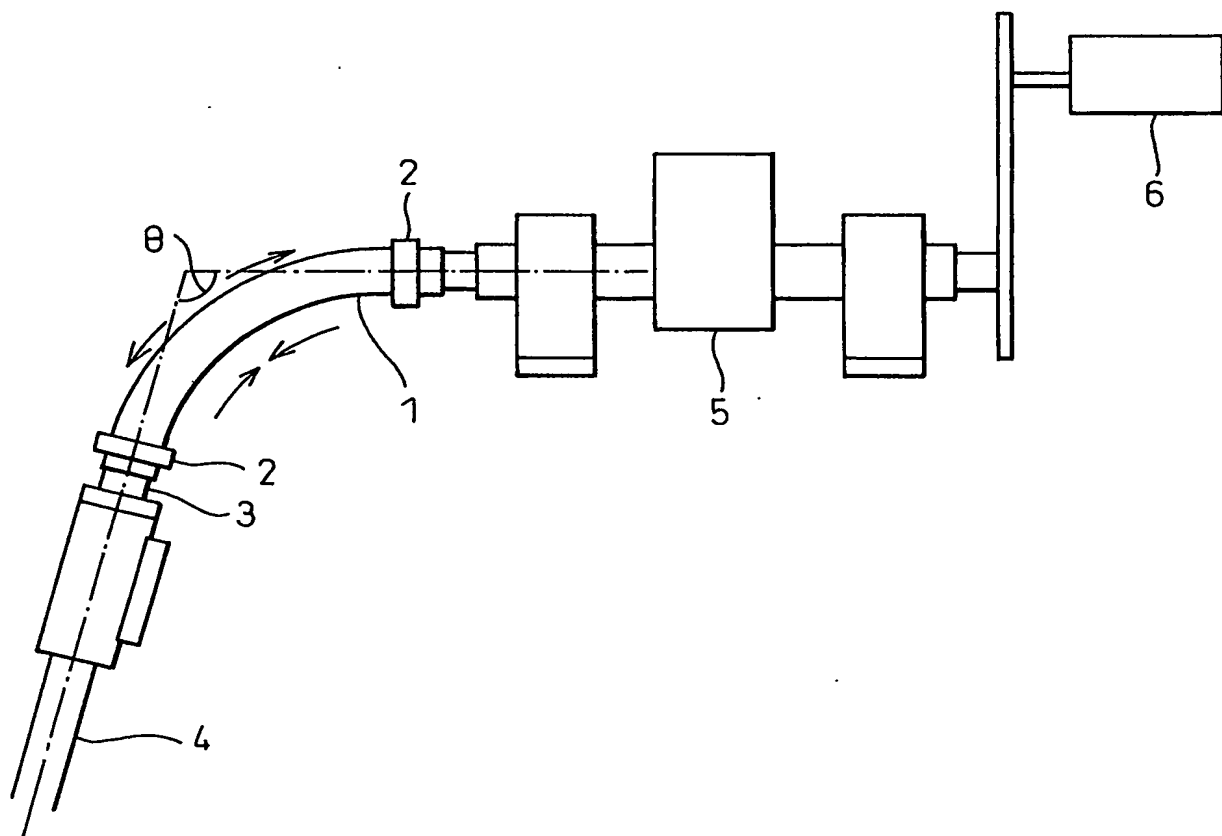


Fig.4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/10873

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ D01F6/30, 6/76, D02G3/48, B60C9/00, F16G1/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ D01F1/00-6/94, D02G3/48

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 90/14453 A (STAMICARBON B.V.), 29 November, 1990 (29.11.90), Full text & NL 8901253 A & IL 94435 A & NZ 233733 A & ZA 9003808 A & EP 472630 A & JP 4-505344 A & US 5281692 A & AT 114741 A & US 5403531 A	1-24
A	US 5194210 A (Akzo NV), 16 March, 1993 (16.03.93), Full text & CA 2042099 A & EP 456306 A1 & CN 1056545 A & BR 9101856 A & JP 4-228613 A & AU 636485 A & AT 131548 T	1-24

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
02 December, 2003 (02.12.03)

Date of mailing of the international search report
16 December, 2003 (16.12.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/10873

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5045258 A (Shell Oil Co.), 03 September, 1991 (03.09.91), Full text & GB 8822349 A & EP 360358 A & CN 1041405 A & JP 2-112413 A & BR 8904721 A & AT 83807 T & ES 2036335 T & DE 68904025 A & CA 1332642 A & KR 133856 B	1-24
A	WO 94/20562 A (AKZO NOBEL N.V.), 15 September, 1994 (15.09.94), Abstract & CA 2157025 A & EP 687281 A & BR 9405881 A & CN 1118602 A & JP 8-508519 A	1-24
A	JP 2000-345431 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 12 December, 2000 (12.12.00), Abstract; example 1 (Family: none)	1-24
A	JP 2001-295134 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 26 October, 2001 (26.10.01), Abstract (Family: none)	1-24
A	WO 94/16127 A (AKZO NOBEL N.V.), 21 July, 1994 (21.07.94), Claims 1 to 7 & EP 679201 A & BR 9405807 A & CN 1116435 A & JP 8-507328 A & AT 167534 A & US 5820806 A & ES 2120008 T & RU 2121017 C	1-24

The subject matter of claim 1 involves all the polyketone fibers which have a minimum ultraviolet absorbance in the wavelength region of from 210 to 240 nm, (Amin (F)), of 0.5 or lower. However, the polyketone fibers which are disclosed in the meaning of Article 5 of the PCT are limited to polyketone fibers obtained by a process for polyketone fiber production in which a polyketone solution prepared by dissolving the polyketone described in the description in an aqueous metal salt solution containing a zinc salt is used and this polyketone solution, for which a dissolution step was conducted at a temperature of 10 to 60°C for a period of 10 hours or shorter, is ejected through a spinning nozzle. The claimed polyketone fibers are not supported in the meaning of Article 6 of the PCT.

Consequently, a search was made for the range which is supported by and disclosed in the description, i.e., polyketone fibers produced by a production process in which a polyketone solution prepared by dissolving the polyketone described in the description in an aqueous metal salt solution containing a zinc salt is used and this polyketone solution, for which a dissolution step was conducted at a temperature of 10 to 60°C for a period of 10 hours or shorter, is ejected through a spinning nozzle.

For the same reasons, with respect to the subject matters of claims 2-7 and 20-24, in which claim 1 is cited, a search was made for the range which is supported by and disclosed in the description, i.e., polyketone fibers produced by the production process specified in the description.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ D01F6/30, 6/76 D02G3/48 B60C9/00 F16G1/08

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ D01F1/00-6/94, D02G3/48

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO 90/14453 A (STAMICARBON B.V.), 1990. 1 1. 29 全文参照 &NL 8901253 A &IL 94435 A &NZ 233733 A &ZA 9003808 A &EP 472630 A &JP 4-505344 A &US 5281692 A &AT 114741 A &US 5403531 A	1-24

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02.12.03

国際調査報告の発送日

16.12.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

澤村 茂実

4S

9158

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US 5194210 A (Akzo NV) , 1993. 03. 16 全文参照 &CA 2042099 A &EP 456306 A1 &CN 1056545 A &BR 9101856 A &JP 4-228613 A &AU 636485 A &AT 131548 T	1-24
A	US 5045258 A (Shell Oil Company) , 1991. 0 9. 03 全文参照 &GB 8822349 A &EP 360358 A &CN 1041405 A &JP 2-112413 A &BR 8904721 A &AT 83807 T &ES 2036335 T &DE 68904025 A &CA 1332642 A &KR 133856 B	1-24
A	WO 94/20562 A (AKZO NOBEL N.V.) , 1994. 0 9. 15 Abstract &CA 2157025 A &EP 687281 A &BR 9405881 A &CN 1118602 A &JP 8-508519 A	1-24
A	JP 2000-345431 A (旭化成工業株式会社) , 20 00. 12. 12 要約 実施例1 (ファミリーなし)	1-24
A	JP 2001-295134 A (旭化成工業株式会社) , 20 01. 10. 26 要約 (ファミリーなし)	1-24
A	WO 94/16127 A (AKZO NOBEL N.V.) , 1994. 0 7. 21 Claim 1-7 &EP 679201 A &BR 9405807 A &CN 1116435 A &JP 8-507328 A &AT 167534 A &US 5820806 A &ES 2120008 T &RU 2121017 C	1-24

請求の範囲第1項は「210～240nm波長に見られる紫外線光度の極小値（ $A_{min}(F)$ ）が0.5以下」であるポリケトン繊維を全て包含するものであり、PCT5条の意味において開示されているのは、明細書に記載されたポリケトンを含む金属塩水溶液に溶解したポリケトン溶液を用い、溶解工程における温度が10～60℃で、溶解時間が10時間以内であるポリケトン溶液を紡糸口金から吐出するポリケトン繊維の製造方法によって得られたポリケトン繊維のみであり、PCT6条の意味での裏付けを欠いている。

よって、調査は明細書に裏付けられ、開示されている範囲、明細書に具体的に記載されているポリケトンを含む金属塩水溶液に溶解したポリケトン溶液を用い、溶解工程における温度が10～60℃で、溶解時間が10時間以内であるポリケトン溶液を紡糸口金から吐出する製造方法により製造されたポリケトン繊維について行った。

またこの第1項を引用する第2-7、20-24項に関する発明も同様の理由によ調査は明細書に裏付けられ、開示されている範囲、明細書に具体的に記載されている前記の製造方法により製造されたポリケトン繊維について行った。